

Per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodemverbeterende middelen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	5
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en standaarden	5
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	7
6	Analyseprocedure	7
6.1	<i>Extractie</i>	7
6.2	<i>LC-MS/MS analyse</i>	8
6.2.1	LC-condities	8
6.2.2	MS-condities	9
6.2.3	Identificatie en integratie	12
6.2.4	Kalibratie	12
7	Berekeningen	13
8	Kwaliteitscontrole	14
8.1	<i>Terugvinding van de isotoopgemerkte fluorverbindingen</i>	15
9	Prestatiekenmerken	15
10	Referenties	15

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure **vervangt CMA/3/O van juli 2023** en beschrijft de kwantitatieve bepaling van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodemverbeterende middelen (BVM) met behulp van vloeistofchromatografie. De methode kan ook gebruikt worden voor de bepaling van PFAS in organische afvalstoffen.

De verbindingen worden veelvuldig gebruikt voor het water- en vuilafstotend maken van textiel (incl. tapijten), leder, papier en karton en in brandblusmiddelen. Deze verbindingen zijn schadelijk bij langdurige blootstelling, zijn persistent en bioaccumuleren. De belangrijkste van deze verbindingen zijn perfluoralkaanzuren (bv. PFOA), perfluoralkaansulfonzuren (bv. PFOS), perfluoralkaanamides (bv. PFOSA) en fluortelomeerverbindingen (bv. 6:2 FTS).

Deze methode beschrijft de extractie en analyse van volgende verbindingen:

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-tridecaanzuur	PFTTrDA	72629-94-8
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-octaansulfonamide	PFOSA	754-91-6
N-methylperfluor-n-octaansulfonamide	MePFOSA	31506-32-8
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
4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur	DONA	919005-14-4
perfluor-4-ethylcyclohexaansulfonzuur	PFECHS	646-83-3
perfluor-n-hexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1

Tegelijk kunnen ook de onderstaande verbindingen bepaald worden. Hiervoor worden echter 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.

Tabel 2: indicatieve PFAS

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-octadecaanzuur	PFODA	16517-11-6
perfluor-n-decaansulfonzuur	PFDS	335-77-3
perfluor-n-dodecaansulfonzuur	PFDoDS	79780-39-5
10:2 fluortelomeersulfonzuur	10:2 FTS	120226-60-0
perfluor-2-propoxypropaanzuur	HFPO-DA	13252-13-6
6:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2 diPAP	57677-95-9
8:2 fluortelomeerfosfaat diester	8:2 diPAP	678-41-1
6:2/8:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2/8:2 diPAP	943913-15-3
perfluor-n-butaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluor-n-butaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
N-methylperfluor-n-butaansulfonylamide azijnzuur	MePFBSAA	159381-10-9
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamide	EtPFOSA	4151-50-2
N-methylperfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	MePFOSAA	2355-31-9
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	EtPFOSAA	2991-50-6
perfluor-n-undecaansulfonzuur	PFUnDS	749786-16-1
perfluor-n-tridecaansulfonzuur	PFTTrDS	791563-89-8

Opmerkingen:

- Van de meeste PFAS 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. In deze procedure worden voor PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS zowel de lineaire vormen als het totaal van de lineaire en vertakte vormen bepaald. Het totaal van de lineaire en vertakte vormen wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOSStotaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.
- Stalen met minder dan 2% droge stof worden behandeld als een waterstaal. De analyse wordt uitgevoerd volgens WAC/IV/A/025 en de resultaten worden uitgedrukt in ng/l staal.

2 PRINCIPE

Stalen met een droge stof gehalte van minder dan 2% worden behandeld als een afvalwaterstaal. De overige stalen worden vooraf overnacht gedroogd bij 40 °C en aan het gedroogd staal wordt een hoeveelheid water toegevoegd (de hoeveelheid is afhankelijk van het droge stof gehalte van het staal na drogen). Er worden interne standaarden (IS) toegevoegd en het staal wordt geëxtraheerd door te schudden met acetonitrile (ACN). Na uitzouten wordt een deel van de organische fase afgezonderd en gezuiverd door middel van dispersieve vaste fase extractie (Quechers). Als adsorbentia wordt een combinatie van primair secundair amine met C18 gebruikt. Een deel van het gezuiverd extract wordt aangelengd met methanol en gemeten met LC-MS/MS.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 Schudtoestel
- 3.4 Vortexmenger
- 3.5 Centrifugetoestel
- 3.6 Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.7 Polypropyleen centrifugebuizen van bv. 50 ml en 15 ml
- 3.8 Glasvezelfilters (bv. Pall Glass Acrodisc 1 µm)
- 3.9 Meetvials van 1,5 ml
- 3.10 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* 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
- 3.11 HPLC of UPLC-kolom, bv. Waters Acquity UPLC BEH C18 1.7µm kolom, 2.1x100 mm

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.

- 3.12 Ultrasoonbad
- 3.13 SPE vacuum- of drukeenheid

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 Methanol, acetonitrile, isopropanol: residukwaliteit
- 4.2 Water: ultrapuur (Milli-Q)
- 4.3 Methylpiperidine: p.a.
- 4.4 Ammoniak 25% p.a.

- 4.5 Quechers zoutmengsel: meng 1 g NaCl met 4 g MgSO₄; dit mengsel is ook klaargemaakt beschikbaar in de handel (bv. Agilent 5982-7550,...)
- 4.6 Quechers dSPE mengsel: meng 25 mg primary secondary amine (PSA) met 25 mg C18EC (end capped); dit mengsel is ook beschikbaar in de handel (bv. Agilent 5982-5121, Thermo 60105-220, Restek 26216,...)
- 4.7 Stock kalibratie-oplossingen van natieve PFAS in methanol: monocomponent- of mengstockoplossingen, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen
- 4.8 Stock controlestandaard van natieve PFAS: dit is een onafhankelijke mengstandaard in methanol
- 4.9 Standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS (inwendige standaarden): deze wordt als mengstandaardoplossing aangekocht of aangemaakt obv. individuele standaarden en verdund naar een concentratie van bv. 400 µg/l. De volgende isotoopgemerkte PFAS worden minimaal gebruikt:

perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₁]-butaanzuur	¹³ C ₄ -PFBA
perfluor-n-[¹³ C ₅]-pentaanzuur	¹³ C ₅ -PFPeA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxA
perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaanzuur	¹³ C ₄ -PFOA
perfluor-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]-nonaanzuur	¹³ C ₅ -PFNA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-decaanzuur	¹³ C ₂ -PFDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-undecaanzuur	¹³ C ₂ -PUnDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-dodecaanzuur	¹³ C ₂ -PFDoDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-tetradecaanzuur	¹³ C ₂ -PFTeDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexadecaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxDA
perfluor-n-hexaan[¹⁸ O ₂]-sulfonylzuur	¹⁸ O ₂ -PFHxS
perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaansulfonaat	¹³ C ₄ -PFOS
Natrium-1H,1H,2H,2H-perfluor-1-[1,2- ¹³ C ₂]-n-octaansulfonaat	¹³ C ₂ -6:2FTS
perfluor-1-[¹³ C ₈]-n-octaansulfonamide	¹³ C ₈ -PFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-n-octaansulfonamide	D ₃ -MePFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	D ₃ -MePFOSAA
natrium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluordecyl)fosfaat	¹³ C ₂ -8:2 diPAP
2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)- ¹³ C ₃ -propaanzuur	¹³ C ₃ -HFPO-DA

Opm. :

- Van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar (bv. ¹³C₃-PFHxS, ¹³C₈-PFOS,...)
- Voor de kwantificering van PFDoDS en 10:2 FTS dienen verplicht respectievelijk ¹³C-PFOS en ¹³C-10:2 FTS als interne standaard gebruikt te worden
- ¹³C₃-HFPO-DA is mogelijk niet stabiel in acetonitrile en oplossingen worden beter aangemaakt in methanol

- 4.10 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. 0.05 tot 50 µg/l en constante concentraties aan isotoop aangerijkte PFAS van bv. 4 µg/l; deze oplossingen worden bij elke meetreeks opnieuw aangemaakt
- 4.11 QC standaarden: uitgaande van de stock controlestandaard worden QC standaarden in 1/1 methanol/water aangemaakt op één of meer concentratieniveaus

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterbewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Opmerking:

- Het staal wordt gedroogd bij 40 °C (overnacht, of langer indien nodig, bv. voor zeer natte stalen) alvorens de extractie uit te voeren. Na droging bij 40 °C dient het monster vermalen te worden tot op 0.5 mm.
- Om de staalinname te bepalen (§6.1) dient het droge stof gehalte van het hierboven gedroogd monster bepaald te worden bij 105°C conform CMA/2/II/A.1. Dit droge stof gehalte wordt ook gebruikt om de staalinname (§6.1) om te rekenen naar g droge stof bij de berekening van de resultaten.
- Contact met teflon of andere fluorhoudende polymeren dient vermeden te worden

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- weeg 2 tot 20 g van het bij 40°C gedroogd staal in een PP-buis van 50 ml en voeg ultrapuur water toe. De staalinname en de hoeveelheid water is afhankelijk van het gehalte droge stof van het gedroogd staal:
 - o stalen met DS van 2% tot 5%: 10 g staalinname, geen water toevoegen
 - o stalen met DS van 5% tot 20%: 8 g staalinname, 5 ml water toevoegen
 - o stalen met DS van 20% tot 50%: 4 g staalinname, 8 ml water toevoegen
 - o stalen met DS >50 %: 2 g staalinname, 10 ml water toevoegen
- voeg **na de additie van water** de IS toe en laat 15 min equilibreren
- voeg 10 ml ACN toe en schud hevig gedurende 1 min
- vortex gedurende 30 sec
- voeg het zoutmengsel toe (1 g NaCl + 4 g MgSO₄)
- schud gedurende 1 min
- vortex gedurende 30 sec
- centrifugeer 5 min bij 3500 tr/min
- neem ongeveer 1.5 ml van de bovenstaande fase af en breng over naar een PP-centrifugebuisje dat de dSPE adsorbentia bevat (PSA en C18EC). Indien nodig kan het extract ingedampt worden onder een N₂-stroom bij 40 °C alvorens toe te voegen aan de dSPE adsorbentia.
- schud hevig gedurende 5 min
- centrifugeer 5 min bij 8000 tr/min
- damp de bovenstaande fase in bij 40-45°C (niet laten droog dampen)
- neem het residu op in 0.5 ml MeOH en vortex gedurende 30 sec
- voeg 0.5 ml ultrapuur water toe en vortex gedurende 30 sec

Opmerking:

stalen met een DS gehalte lager dan 2% worden behandeld als een afvalwaterstaal: na homogeniseren (dmv een mixer) wordt een deelstaal genomen dat 1:1 gemengd wordt met methanol. Het deelstaal wordt voor analyse 5 keer verdund. De analyse gebeurt zoals beschreven in WAC/IV/A/025 voor afvalwater (50 ml staalinname). Stalen die verstopping van de SPE-kolom veroorzaken mogen ook dmv directe injectie geanalyseerd worden.

6.2 LC-MS/MS ANALYSE

Opm.: De houdbaarheid van preparaten bedraagt, bij bewaring in de koelkast, 1 maand. Preparaten die in de koelkast hebben gestaan dienen grondig gevortex te worden vooraleer deze in de injectieautomaat te plaatsen.

6.2.1 LC-CONDITIES

Een UPLC-analyse gebeurt bv. op een UPLC BEH C18 kolom, 1.7µm, 2.1 x 100 mm, met gradiëntelutie.

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	%	%
0,00	70	30
0,50	70	30
25,00	10	90
27,00	10	90
28,00	1	99
30,00	70	30

De LC-analyse kan ook gebeuren op een HPLC installatie, op een C18 kolom met gradiëntelutie.

Typische HPLC instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= methanol
 - B= water + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: 1 ml/min.
- kolomtemperatuur: 35°C
- injectievolume: 100 µl
- gradiënt:

Time	A	B
min	%	%
0	50	50
15	100	0
16	100	0
17	50	50
23	50	50

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 methylnpiperidine

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⁻).

Typische instellingen voor de MS-acquisitie zijn hieronder voor een Waters Xevo TQ-S gegeven:

Ion Mode :	ES ⁻
Cappillary 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
Ion Energy2 :	1.1
Collision gas flow :	0.20ml/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 inwendige 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 matrixonderdrukking/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 ₄ Ac (min)	Rt NH ₃ (min)
PFBA	213	169	Q	30	8	13C-PFBA	2.01	3.91
PFPeA	263	219	Q	30	8	13C-PFPeA	4.78	5.96
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
PFTTrDA	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 99	Q q	50 50	38 32	18O2-PFHxS	12.7	10.4
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
PFDoDS	699	80 99	Q q	65 65	49 47	13C-PFOS	22.95	18.11
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	q	40	28	13C 6:2 FTS	14.8	10.83

		406.9	Q	40	30			
8:2 FTS	527	80.7	q	40	32	13C 6:2 FTS	18.92	15.44
		506.9	Q	40	34			
10:2 FTS	627	80.7	q	40	37	13C-10:2FTS	21.87	17.14
		606.9	Q	40	30			
PFOSA	498	78	Q	50	29	13C-PFOSA	19.99	14.67
		169	q	50	32			
MePFOSA	512	169	Q	40	25	D3-MePFOSA	22.64	15.84
		219	q	40	22			
EtPFOSA	526	169	Q	50	25	D3-MePFOSA	23.49	16.69
		219	q	50	25			
PFOSAA	556	419	q	86	26	D3-MePFOSAA	-	9.61
		498	Q	86	28			
MePFOSAA	570	419	Q	40	19	D3-MePFOSAA	19.7	16.05
		483	q	40	15			
EtPFOSAA	584	419	Q	40	20	D3-MePFOSAA	20.44	16.45
		526	q	40	20			
6:2 PAP	443	79	q	28	46	13C 8:2 PAP	-	6.5
	443	97	Q	28	18			
8:2 PAP	543	79	q	32	58	13C 8:2 PAP	-	8.62
		97	Q	32	16			
6:2 diPAP	789	97	Q	40	31	13C 8:2 diPAP	23.75	18.19
		443	q	40	19			
6:2/8:2 diPAP	889	97	Q	40	30	13C 8:2 diPAP	25.18	19
		443	q	40	20			
8:2 diPAP	989	97	Q	50	30	13C 8:2 diPAP	26.3	19.63
		543	q	50	25			
HFPO-DA	285	185	Q	7	18	13C HFPO-DA	9.7	7.64
		169	q	7	14			
DONA	376.97	84.95	q	8	26	13C HFPO-DA	12.54	9.31
		250.96	Q	8	12			
PFECHS	461	99	q	40	24	13C-PFOA	14.84	13.47
		381	Q	40	24			
PFBSA	298	78	q	50	29	13C-PFOSA		
		64	Q	50	32			
MePFBSA	312	219	q	40	25	13C-PFOSA		
		65	Q	40	22			
MePFBSAA	370	283	q	86	26	13C-PFOSA		
		312	Q	86	28			
PFHxSA	398	78	q	50	29	13C-PFOSA		
		119	Q	50	32			
13C-PFBA	217	172	IS	30	8		2.01	3.9
13C-PFPeA	268	223	IS	30	8		4.77	5.96
13C-PFHxA	315	270	IS	40	11		8.72	7.24
13C-PFOA	417	372	IS	40	8		14.95	11.8
13C-PFNA	468	423	IS	40	11		17.13	14.47
13C-PFDA	515	470	IS	50	11		18.95	15.69

13C-PFUnDA	565	520	IS	50	14		20.5	16.57
13C-PFDoDA	615	570	IS	50	14		21.84	17.27
13C-PFTeDA	715	670	IS	50	14		23.96	18.4
13C-PFHxDA	815	770	IS	50	14		25.56	19.25
18O2-PFHxS	403	84	IS	50	40		12.7	10.41
13C-PFOS	503	80	IS	60	40		17.28	15.26
13C 6:2 FTS	429	409	IS	10	24		14.8	10.82
13C-PFOSA	506	78	IS	50	40		19.99	14.68
D3-MePFOSA	515	169	IS	50	40		22.62	15.82
D3-MePFOSAA	573	419	IS	40	20		19.69	16.03
13C 8:2 PAP	545	97	IS	32	16			8.62
13C 8:2 diPAP	993	97	IS	25	20		23.75	18.19
13C HFPO-DA	287	119	IS	10	18		9.7	7.64

Q: Transitie voor kwantificatie van de component

q: Transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de kwantificatietransitie

6.2.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

De aanwezigheid van natieve fluorverbindingen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van de isotoop aangerijkte verbindingen is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de retentietijd.

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

6.2.4 KALIBRATIE

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 20% bedragen.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard.

Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. De afwijking van elk punt tot de curve mag niet meer dan 15% bedragen.

7 BEREKENINGEN

Voor de monsterextracten worden de transitie's 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. Voor stalen met minder dan 2% droge stof worden de concentraties uitgedrukt in ng/l.

Opmerkingen:

- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied:
 - o wordt het extract maximum 10 keer verdund en opnieuw gemeten;
 - o als de terugvinding van de interne standaarden hoger ligt dan 70% mag meer dan 10 keer verdund worden met extra additie van interne standaard;
 - o alternatief wordt het staal opnieuw opgewerkt met minder staalinname en/of meer extractiesolvent.
- Voor de rapportering van de "som van gemeten kwantitatieve PFAS" wordt de "lower bound" som gemaakt van de kwantitatieve PFAS (zie tabel 1)
- Voor de rapportering van de "som van gemeten indicatieve PFAS" wordt de "lower bound" som gemaakt van de indicatieve PFAS (zie tabel 2)
- Voor PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS bestaan de technische mengsels uit zowel lineaire als vertakte isomeren. De standaarden daarentegen zijn zuiver lineaire vormen. Kwantificeer, in afwachting van geschikte standaarden en duidelijke regelgeving/internationale afspraken, zowel de lineaire als de vertakte vormen gebruikmakend van de MRM transitie en RRF-waarde van de lineaire vorm.
- Voor PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS worden zowel de lineaire vormen als het totaal van de lineaire en vertakte vormen bepaald. Het totaal van de lineaire en vertakte vormen wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOS-totaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.
- Indien de vertakte PFAS afzonderlijk gerapporteerd dienen te worden dan worden deze berekend als het verschil van het resultaat voor de lineaire en vertakte vormen en het resultaat van de lineaire vorm.
- Voor stalen met minder dan 2% droge stof worden de concentraties uitgedrukt in ng/l; de rapportagegrens bedraagt ten hoogste 100 ng/l per component. De rapportagegrenzen voor de kwantitatieve PFAS in stalen met een droge stof gehalte van 2% tot 100% mogen niet hoger liggen dan deze in onderstaande tabel. Voor de indicatieve PFAS geldt een bepalingsgrens van ten hoogste 4 µg/kg ds.

	Rapportagegrens µg/kg ds
PFBA	3
PFPeA	3
PFHxA	2
PFHpA	2
PFOA	2
PFNA	1
PFDA	1
PFUnDA	1
PFDoDA	1
PFTTrDA	1
PFTeDA	1
PFHxDA	2
PFBS	1
PFPeS	1
PFHxS	1
PFHpS	1
PFOS	3
PFNS	1
4:2 FTS	1
6:2 FTS	3
8:2 FTS	1
PFOSA	1
MePFOSA	1
DONA	1
PFECHS	1
PFHxSA	3
PFOAtotaal	2
PFOSAtotaal	3
PFOSAtotaal	1
MePFOSAtotaal	1
EtPFOSAtotaal	3
PFHxStotaal	1

8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, controle op gevoeligheid, controlestaal, driftcontrole en onafhankelijke controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

Opmerking:

De procedureblanco dient de volledige monstervoorbehandeling en opwerking te doorlopen, inclusief het drogen, verkleinen en homogeniseren van het staal.

8.1 TERUGVINDING VAN DE ISOTOOPGEMERKTE FLUORVERBINDINGEN

Voor elk monster wordt de terugvinding van isotoopgemerkte inwendige standaarden bepaald, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de analyse toegevoegde standaarden. Dit gebeurt door vergelijking van de oppervlakte van de isotoop aangerijkte verbinding bekomen voor het monster ($A_{is}(\text{monster})$) t.o.v. de oppervlakte verwacht voor een kalibratiestandaard ($A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$) waarin ongeveer dezelfde concentratie aan natieve verbinding aanwezig is als gemeten in het monsterpreparaat (dit om rekening te houden met de onderdrukking van het signaal van de isotoopgemerkte verbinding door de coëluerende natieve verbinding). De terugvinding wordt gegeven door:

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

Het terugvindingsrendement is afhankelijk van sortiefenomenen, signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen en extractie/clean up rendement. Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ^{13}C -gemerkte fluorverbindingen minimaal 30 % en maximaal 200 % te bedragen. Indien desgevallend (bv. indien geen monster meer beschikbaar is of indien heranalyse niet relevant is i.f.v. gebruik van het resultaat ...) toch resultaten worden gerapporteerd waarbij aan het criterium voor terugvinding niet voldaan is, dient dit als opmerking op het verslag vermeld te worden.

9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

10 REFERENTIES

- Determination of 16 Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Processed Food using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS), Susan Genualdi and Lowri deJager, FDA Foods Program Compendium of Analytical Laboratory Methods (2021)
- Method Development and Validation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Foods from FDA's Total Diet Study Program, Susan Genualdi et al., J. Agric. Food Chem. 2021, 69, 5599–5606
- 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)