

## Bepaling van de concentratie aan polaire per- en polyfluoralkylverbindingen (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	<i>Verwarmde lansopstelling</i>	5
2.2	<i>Gekoelde lansopstelling</i>	6
<b>3</b>	<b>Staalnameprocedure</b>	<b>8</b>
3.1	<i>Vorbereiding</i>	8
3.2	<i>Bemonstering</i>	8
3.3	<i>Controles</i>	9
3.4	<i>Andere te registreren parameters</i>	9
3.5	<i>Recuperatie en aggregatie veldstalen</i>	10
3.5.1	<i>Recuperatie stalen verwarmde lansopstelling</i>	10
3.5.2	<i>Recuperatie stalen gekoelde lansopstelling</i>	10
3.6	<i>Transport &amp; Bewaring</i>	12
<b>4</b>	<b>Analyseprocedure</b>	<b>12</b>
4.1	<i>Materiaal en reagentia</i>	12
4.2	<i>Extractie filter (Fractie F1)</i>	12
4.3	<i>Extractie MeOH spoelfractie BACK (Fractie 2)</i>	13
4.4	<i>Extractie van de XAD-2 patronen (Fractie F3 en F5)</i>	13
4.5	<i>Extractie waterfractie (Fractie 4)</i>	14
4.6	<i>Extractie cyclohexaan spoelfractie (Fractie 6)</i>	15
4.7	<i>LC-MS/MS Meting</i>	15
<b>5</b>	<b>Rapportering</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>Kwaliteitscontrole</b>	<b>16</b>
6.1	<i>Kwaliteitscontrole Staalname</i>	16
6.1.1	<i>Staalnameblanco's</i>	16
6.1.2	<i>Staalname standaarden (SS)</i>	17
6.1.3	<i>Relatieve doorbraak</i>	18
<b>7</b>	<b>Materiaal</b>	<b>18</b>
7.1	<i>Staalname</i>	18
<b>8</b>	<b>Aanvullingen of afwijkingen t.o.v. OTM-45</b>	<b>19</b>
8.1	<i>Afwijkingen</i>	19
<b>9</b>	<b>Referenties</b>	<b>20</b>
<b>10</b>	<b>Appendix</b>	<b>22</b>

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van **polaire** per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in een afgaskanaal. Het omvat de concentratiebepaling in massa per eenheid gas volume ( $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ) van zowel **vluchtige (<C4)** en semi-vluchtige (C4-C18) PFAS via LC-MS/MS analyse van volgende analytische fracties afkomstig uit een bemonsteringstrein (zie schematische weergave in Figuur 1):

- Spoelvloeistof (methanol en cyclohexaan)
- Filter
- XAD-2 patronen: primair en secundair patroon
- Waterfractie: Absorptievloeistof uit impingers en condensaat

De procedure is in eerste instantie gericht op de kwantitatieve analyse van 28 PFAS componenten die onderwerp waren van een validatietest op basis van 4 herhaalde metingen (+ veldblanco) met gespikte monsternametreinen (§2.1) (Hofman et al., 2025a). De validatie omvatte monsternametreinen met captatiemedia (filter, XAD-2 en waterfractie) die op een representatief niveau gedopeerd werden en vervolgens 3u gepreconditioneerde (100°C, 10% vocht) lucht bemonsterden {Hofman, 2024 #1748}. De resulterende gecombineerde 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, XAD-2 en water) berekend als 10x de standaard afwijking op basis van 5 herhaalde metingen ( $n=5$ ) op zowel lage ( $\pm 0.05$  ng/fractie) als hoge ( $\pm 3$  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), natieve spike recovery (%) en kwantificatielimiet (LOQ) van de kwantitatieve PFAS componenten zoals bepaald door middel van een validatietest (Hofman et al., 2025a).**

COMPONENT	CAS	REC (%)	U (k=2)	LOQ*		
				XAD-2	Filter	OW
				ng	ng	ng
PFBA	375-22-4	120%	34%	ND	0.9	0.01
PFPeA	2706-90-3	100%	2%	3	0.8	0.01
PFHxA	307-24-4	98%	10%	1	1.3	0.01
PFHpA	375-85-9	93%	14%	0.9	0.9	0.01
L-PFOA	335-67-1	91%	19%	5	0.1	0.01
PFNA	375-95-1	92%	20%	0.8	0.01	0.01
PFDA	335-76-2	99%	15%	2	0.05	0.01
PFUnDA	2058-94-8	104%	28%	0.2	0.04	0.01
PFDoDA	307-55-1	107%	33%	0.5	0.04	0.01
PFTeDA	376-06-7	96%	50%	0.3	0.01	0.01
PFBS	375-73-5	96%	7%	0.4	0.8	

PFPeS	2706-91-4	91%	13%	0.03	0.03	0.01
L-PFHxS	355-46-4	92%	15%	0.05	0.05	0.01
PFHpS	375-92-8	86%	26%	0.07	0.04	0.01
L-PFOS	1763-23-1	101%	8%	3	0.8	0.01
PFNS	68259-12-1	90%	21%	0.08	0.04	0.01
PFDS	335-77-3	85%	28%	0.1	1.2	0.01
4:2FTS	757124-72-4	98%	3%	0.02	0.4	0.01
6:2FTS	27619-97-2	93%	11%	2.7	0.8	0.01
8:2FTS	39108-34-4	93%	22%	0.1	0.5	0.01
PFBSA	30334-69-1	100%	5%	6	1.8	0.01
MePFBSAA	159381-10-9	103%	5%	0.8	0.1	0.01
PFHxSA	41997-13-1	97%	14%	0.4	0.8	0.01
L-MePFOSAA	2355-31-9	94%	21%	0.05	0.01	0.01
L-EtPFOSAA	2991-50-6	97%	22%	0.05	0.7	0.01
HFPO-DA	13252-13-6	102%	8%	3.5		0.01
DONA	919005-14-4	89%	17%	0.1	0.02	0.01
PFECBS	646-83-3	88%	22%	0.1	0.04	

\*De kwantificatielimiet (LOQ) werd per analysefractie (filter, XAD-2 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 (14) indicatief bepaald worden (Tabel 2). Deze componenten vertoonden een hogere meetonzekerheid (>50%) of afwijkende totale trein terugvinding (<70% of >120%) tijdens de interlaboratoriumproef (Hofman et al., 2025a), of worden als indicatief opgelijst in de WAC/IV/A/025 compendiummethode.

**Tabel 2 Meetonzekerheid (U), totale spike recovery (%) en kwantificatielimiet (LOQ) van de indicatieve PFAS componenten zoals bepaald door middel van een validatietest (Hofman et al., 2025a).**

PFAS	CAS	REC (%)	U (k=2)	LOQ		
				XAD-2	Filter	OW
				ng	ng	ng
PFTTrDA	72629-94-8	109%	34%	0.1	0.01	
PFHxDA	67905-19-5	80%	59%	0.5	0.03	0.01
PFODA	16517-11-6	51%	117%	ND	0.7	
PFUnDS	749786-16-1	81%	34%	0.09	0.03	
PFDoDS	79780-39-5	79%	36%	0.03	0.7	
PFTTrDS	791563-89-8	72%	51%	0.02	0.02	
10:2FTS	120226-60-0	108%	29%	0.1	0.7	0.05
MePFBSA	68298-12-4	55%	140%	ND	1.4	0.01
L-PFOSA	754-91-6	56%	85%	0.08	0.8	0.01
L-MePFOSA	31506-32-8	1%	273%	0.2	1.4	0.01
L-EtPFOSA	4151-50-2	0%	289%	ND	0.7	0.01
6:2diPAP	57677-95-9	92%	47%	0.09	0.005	
6:2/8:2diPAP	943913-15-3	81%	63%	0.1	0.05	0.05
8:2diPAP	678-41-1	67%	72%	0.7	0.08	0.01

\*De kwantificatielimiet (LOQ) werd per analysefractie (filter, XAD-2 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) gedopeerde fracties

Voor de semi-vluchtige (C4-C18) polaire PFAS zal de analytische scope verder worden uitgebreid met bijkomende componenten opgelijst in de meest recente WAC/IV/A/025 compendiummethode (11 kwantitatieve + 16 optionele). Hoewel deze componenten reeds gevalideerd zijn voor water (WAC/IV/A/025) werd de validatie voor de resterende analytische fracties van LUC/VI/003 nog niet afgerond. In afwachting van de validatieresultaten kunnen deze componenten optioneel worden meegenomen.

Voor de vluchtige (<C4) polaire componenten worden 7 componenten optioneel opgenomen ter analyse volgens de WAC/IV/A/026 compendium methode {VITO, 2025 #1708}. Deze methode vereist een andere opwerking voor de waterfractie (§4.5), solvent-ratio in het meetextract (§4.2-4.6) en LC-MS/MS configuratie (WAC/IV/A/026) in vergelijking met de WAC/IV/A/025. In water kunnen deze componenten bepaald worden vanaf een concentraties zoals vastgelegd in Tabel 3.

**Tabel 3 Meetbare vluchtige (<C4) polaire PFAS volgens WAC/IV/A/026**

PFAS	CAS	ng/L
TFA	76-05-1	100 – 500
PFPrA	422-64-0	10 – 50
PFPrS	423-41-6	10 – 50
TFMS	1493-13-6	10 – 50
PFETS	354-88-1	50 – 250
2,3,3,3-TeFPrA	359-49-9	100 – 500
2,2,3,3-TeFPrA	756-09-2	10 – 50

## 2 PRINCIPE & OPSTELLING

Voor de monsternamen van PFAS in geleide emissies worden 2 staalnamevarianten toegelaten, respectievelijk gebaseerd op bemonstering met verwarmde en gekoelde lans. De verwarmde lansopstelling (§2.1) werd afgeleid van de OTM-45 methode van US-EPA (gepubliceerd op 13/1/2021<sup>1</sup> en gereviseerd op 14/1/2025<sup>2</sup>) en geoptimaliseerd op basis van een uitgebreide veldmetingen en labotesten {Hofman, 2025 #1676; Hofman, 2025 #1690}, terwijl de gekoelde lansopstelling werd afgeleid van de EN 1948-1 bemonsteringstrein. De vergelijkbaarheid van gekoelde and verwarmde lansvarianten werd geëvalueerd in een interlaboratoriumvergelijking {Hofman, 2024 #1748}.

### 2.1 VERWARMDE LANSOPSTELLING

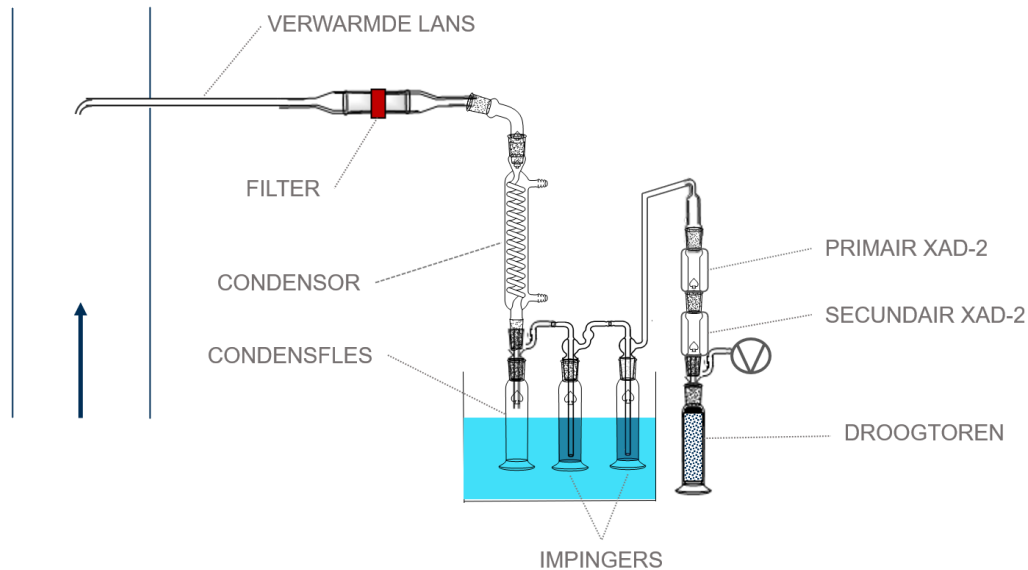
Gasvormige en deeltjesgebonden PFAS worden met behulp van een verwarmde sonde isokinetisch (zelfde grootte en richting van de gassnelheid) bemonsterd uit de schoorsteen. Deeltjesgebonden PFAS worden gecapteerd op een verwarmde kwartsvezelfilter (120 °C of minimaal 10 °C boven temperatuur schoorsteen), waarna het afgas wordt gecondenseerd en opgevangen in een condensfles, semi-vluchtige PFAS worden gecapteerd in een serie impingers met absorptiereagens (ultrapuur water) en vluchtige PFAS tot slot worden gecapteerd op een primair en secundair (doorbraak) adsorbent patroon.

De verwarmde lansopstelling wordt weergegeven in Figuur 1 en bestaat uit:

- een verwarmde sonde met kwartsvezelfilter
- een condensor
- een lege condensfles om het condensaat op te vangen
- een serie van 2 impingers die met ultrapuur water gevuld zijn
- een primair en secundair (doorbraak) adsorbent (XAD-2) patroon
- een droogtoeren (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)

<sup>2</sup> <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/other-test-method-45-rev1-final-1-14-25.pdf>



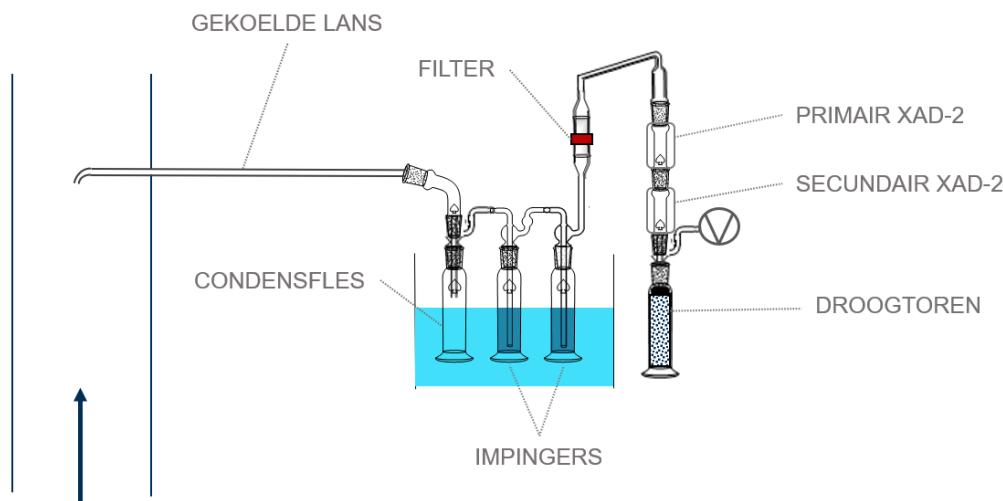
**Figuur 1** Schematische weergave van de verwarmde lansopstelling

## 2.2 GEKOELDE LANSOPSTELLING

Gasvormige en deeltjesgebonden PFAS worden met behulp van een gekoelde sonde isokinetisch (zelfde grootte en richting van de gassnelheid) bemonsterd uit de schoorsteen. Het afgas wordt gecondenseerd en samen met de stoffractie opgevangen in een condensfles, semi-vluchtige PFAS worden geïmpingeerd in een serie impingers met absorptiereagens (ultrapuur water), overblijvende deeltjesgebonden PFAS worden geïmpingeerd op glaswol of filter, en vluchtige PFAS tot slot worden geïmpingeerd op een primair en secundair (doorbraak) adsorbent patroon.

De gekoelde lansopstelling wordt weergegeven in Figuur 2 en bestaat uit:

- een gekoelde lans
- een lege condensfles om het condensaat op te vangen
- een serie van **2** impingers die met ultrapuur water gevuld zijn
- een **primair en secundair** (doorbraak) adsorbent (XAD-2) patroon
- een droogtoren (silica of equivalent droogmiddel) met pomp



**Figuur 2 Schematische weergave van de gekoelde lansopstelling**

Het glaswerk 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 tubing, verbidings- en/of O-ringen **mits deze materialen voorafgaand getest worden**. Polypropyleen (PP) of polyethyleen (PE, HDPE) **of glas-op-glaskoppelingen** kunnen gebruikt worden ter vervanging van PTFE. Eventuele contaminatie in de gebruikte media (filter, XAD-2, water, spoelsel) of bemonsteringstrein kan worden vastgesteld 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  $120 \pm 12^\circ\text{C}$  (of minimaal  $10^\circ\text{C}$  boven temperatuur schoorsteen) gehouden om condensatie/vocht op de filter te vermijden. Deze temperatuur dient opgemeten te worden in het filterhuis.
- Condensfles en impingers worden gekoeld tijdens de meting.
- 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 20 verschillende stalen (S1-S20 in Appendix 1; inclusief medium-, veld-, en naspoelblanco's) die verder worden opgewerkt tot 6 analytische fracties (Tabel 2).

### 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) en filterhuis 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 van de lans) 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) en filterhuis worden bij elke meting vernieuwd en voorafgaand gespoeld met methanol

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

- Adsorbent: Het adsorbent (XAD-2) wordt voor de monsternamen minimaal 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. **Extra spoelingen en soxhletextractie met water en/of solvent (zoals voorgesteld in de OTM-45 revisie<sup>3</sup>) en droging door middel van stikstof kunnen desgewenst toegepast worden indien de resulterende medium blanco's nog contaminatie vertonen.** 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 staalname standaarden (SS) worden voor de staalname gedopeerd in het primaire XAD-2 patroon (13C3 PFBA, 13C8 PFOA, 13C8 PFOS; Hamilton pipet) en op de filter (13C2-PFUnDA, 13C2-PFDoDA). Voor de gekoelde lansopstelling worden 13C2-PFUnDA en 13C2-PFDoDA niet gedopeerd op filter, maar in de condensfles. Typisch omvat dopering 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 is vergelijkbaar voor zowel de verwarmde- (§2.1) als gekoelde (§2.2) lansopstelling en bestaat achtereenvolgens uit:

---

<sup>3</sup><https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/other-test-method-45-rev1-final-1-14-25.pdf>

- Opbouwen staalnametrein, uitvoeren lektest en verzamelen van veldblanco stalen (6, Appendix 1);
- Verwarmen (of koelen) van sonde en filterhuis;
- Installeren van de sonde in het gaskanaal;
- Registreren van gasmeterstanden;
- Starten van de pomp en instellen van vereiste isokinetische aanzuigdebieten;
- Bemonstering van het afgaskanaal gedurende minstens  $3u$  ( $\sim 2 \text{ Nm}^3$ );
- 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 monsternamelijns bij het opstarten van de pompen.

- Controleer de aanzuigdebieten regelmatig en regel deze indien nodig bij. Registreer de druk, temperatuur, debieten en gasmeterstanden. Indien een rastermeting dient uitgevoerd te 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 monsternamespunten 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  $120 \pm 12^\circ\text{C}$  (of minimaal  $10^\circ\text{C}$  boven temperatuur schoorsteen). Monitor de temperatuur van de filter tijdens de schoorsteenmeting;
  - XAD-2 patronen: de temperatuur van de XAD-2 patronen moet lager dan  $20^\circ\text{C}$  zijn voor een efficiënte captatie van de targetcomponenten.
- Recupereer de veldstalen onmiddellijk na het verwijderen van de lans 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 20 stalen verzameld (S1-S20 in Appendix 1), waaronder medium blanco stalen (5), veldblanco stalen (6), veldstalen (7) en naspoelblanco stalen (2). De recuperatie en aggregatie van de veldstalen (S11-17 in Appendix 1) voor de verwarmde lansopstelling wordt hieronder specifiek toegelicht:

#### 3.5.1 RECUPERATIE STALEN VERWARMDE LANSOPSTELLING

**MeOH spoelselfracie FRONT (S12 in Appendix 1):** Het glaswerk voor de filter (nozzle, lans, tubing, en voorste deel van de filterhouder) worden na de staalname (ten velde) 3x gespoeld met methanol/1% NH<sub>4</sub>OH en deze spoelvoelstof wordt aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt (S12).

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

**Waterfracie (S17 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 spoelselfracie BACK (S15 in Appendix 1):** Het glaswerk na de filter (achterste deel filterhouder, condensor, condensfles, impingers en koppelingen) worden na de staal name (ten velde) 3x gespoeld met methanol/1% NH<sub>4</sub>OH en als mengstaal aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt (S15).

**Cyclohexaan spoelselfracie (S13 in Appendix 1):** Het glaswerk vanaf de nozzle tot en met condensfles (nozzle, lans, filterhouder, condensor, condensfles en koppelingen/tubing) worden na staalname en na de MeOH spoeling (S15) opnieuw 3x gespoeld (ten velde) met cyclohexaan en als mengstaal in een apart HDPE recipiënt aangeleverd aan het labo (S13).

**XAD-2 (S16+S18 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 (S16 en S18 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.

#### 3.5.2 RECUPERATIE STALEN GEKOELDE LANSOPSTELLING

Indien de gekoelde lansopstelling (§2.2) werd toegepast, zal eventuele depositie van deeltjesgeboden PFAS in het condensaat (S17.1) in rekening genomen worden door een bijkomende filtratie uit te voeren van het condensaat waarna het residu bij het filterstaal (S14\*) en filtraat bij de waterfracie (S17.2) worden gevoegd.

**MeOH spoelselfracctie FRONT (S12 in Appendix 1):** Het glaswerk tot en met de condensfles wordt 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 (S12).

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

**Waterfracctie condensaat (S17.1 in Appendix 1):** Het condensaat (met eventuele stoffracctie) uit de condensfles wordt overgebracht in een gereindigd HDPE recipiënt en apart aangeleverd aan het labo voor filtratie. Na filtratie met behulp van kwartsvezelfilter wordt het residu bij het filterstaal (S14\*) en filtraat (S17.1\*) bij de waterfracctie van de impingers (S17.2) gevoegd.

**Waterfracctie impingers (S17.2 in Appendix 1):** Het water uit de impingers wordt overgebracht in een gereindigd HDPE recipiënt en als mengstaal aangeleverd aan het labo.

**MeOH spoelselfracctie BACK (S15 in Appendix 1):** Het glaswerk na condensfles tot aan de XAD-2 patronen (impingers en koppelingen) wordt 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 (S15).

**Cylcohexaan spoelselfracctie (S13 in Appendix 1):** Het glaswerk vanaf de nozzle tot en met condensfles (nozzle, lans, condensor, condensfles en koppelingen/tubing) worden na staalname en na de MeOH spoeling (S15) opnieuw 3x gespoeld (ten velde) met cyclohexaan en als mengstaal in een apart HDPE recipiënt aangeleverd aan het labo (S13).

**XAD-2 (S16+S18 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 (S16 en S18 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.

Alle gerecupereerde veldstalen worden bewaard en getransporteerd in het donker (afgeschermd tegen UV licht) en gekoeld (~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 20 stalen (Appendix 1) die worden geaggregeerd tot 6 analytische fracties die verder opgewerkt en geanalyseerd worden (Tabel 4).

**Tabel 4 Aggregatie veldstalen tot analytische fracties (F1-F6) voor de verwarmde en gekoelde lansopstelling.** De referenties van de veldstalen verwijzen naar de beschreven recuperatie van de veldstalen hierboven (§3.5).

FRACTIE	VERWARMDE LANS	GEKOELDE LANS
F1	Filter (S14) + MeOH spoelselfracctie FRONT (S12)	Filter (S14) + Residu filtratie (S14*) + MeOH spoelselfracctie FRONT (S12)
F2	MeOH spoelselfracctie BACK (S15)	MeOH spoelselfracctie BACK (S15)
F3	Primair XAD-2 (S16)	Primair XAD-2 (S16)
F4	Waterfracctie (S17)	Waterfracctie: filtraat condensaat (S17.1*) + water impingers (S17.2)
F5	Secundair XAD-2 (S18)	Secundair XAD-2 (S18)

F6	Cyclohexaan spoelsel (S13)	Cyclohexaan spoelsel (S13)
----	----------------------------	----------------------------

### 3.6 TRANSPORT & BEWARING

Alle veldstalen worden getransporteerd gekoeld (<6°C) 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 recipiëntwand of neerslaan (WAC/IV/A/025).

## 4 ANALYSEPROCEDURE

In het labo worden de geaggregeerde analytische fracties (Tabel 3) verder opgewerkt (§4.2-§4.6).

De kwantitatieve analyse van de fracties via LC-MS/MS (§4.7) gebeurt conform WAC/IV/A/025 voor de semi-vluchtige (C4-C18) polaire componenten en WAC/IV/A/026 voor de meest vluchtige (<C4) polaire componenten. 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 en WAC/IV/A/026 verwezen.

### 4.2 EXTRACTIE FILTER (FRACTIE F1)

- Breng de filter over in een (PP) tube.
- Voeg een geschikte hoeveelheid isotoop gemerkte 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 MeOH spoelsel fractie FRONT (S12) toe, zorg dat de filter volledig ondergedompeld is. Voeg indien nodig extra MeOH/1% NH<sub>4</sub>OH toe. Damp de overige spoelvloeistof 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 met 500µL 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). Vortex ondertussen regelmatig om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- **Leng het extract desgewenst aan met water en/of MeOH in functie van de te analyseren componenten, met name de semi-vluchtige (C4-C18) of meest vluchtige (<C4) polaire PFAS; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten;**

Van de het extract wordt typisch 10 µl in de LC-MS/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 BACK (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 isotoop gemerkte 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. Vortex ondertussen regelmatig om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- **Leng het extract desgewenst aan met water en/of MeOH in functie van de te analyseren componenten, met name de semi-vluchtige (C4-C18) of meest vluchtige (<C4) polaire PFAS; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten;**

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)

- **Indien het primaire XAD-2 patroon zichtbaar vocht bevat wordt** het gedurende 2 minuten leeggeduwd onder een N<sub>2</sub> stroom, de druppels water van het XAD-2 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 XAD-2 patroon bevat geen water en kan zo geëxtraheerd worden.

- Voeg een geschikte hoeveelheid van isotoop gemerkte interne standaarden toe in het XAD-2 patroon met behulp van een Hamilton pipet
- 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 stoppen worden vervangen door koppelstukken en de MeOH/1% NH<sub>4</sub>OH wordt gedurende 2 min uit het XAD-2 geflushed met N<sub>2</sub> en opgevangen in recipiënt van 500ml
- XAD-2 wordt vervolgens nagespoeld met 30mL MeOH en ook gedurende 2 min geflushed met N<sub>2</sub> en toegevoegd aan hetzelfde recipiënt
- glazen stoppen afspoelen met enkele ml MeOH
- Het extract wordt ingedampt tot ongeveer 2 mL en overgebracht naar 15 mL PP tube. Het recipiënt wordt hierbij 4x nagespoeld met MeOH
- verder indampen tot 5 mL
- Breng het extract over SPE (vb. phenomenex):
  - o Conditioneer met achtereenvolgens 5 mL ACN en 5 mL MeOH
  - o Breng staal over SPE cartridge
  - o Spoel na met 2x 2.5 mL ACN
- Damp het extract in tot enkele druppels, leng aan tot 1 mL en damp opnieuw uit tot enkele druppels en leng nogmaals aan tot 1 mL en damp finaal uit tot 500 µL. Vortex ondertussen regelmatig om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- Leng het extract desgewenst aan met water en/of MeOH in functie van de te analyseren componenten, met name de semi-vluchtige (C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>) of meest vluchtige (<C<sub>4</sub>) polaire PFAS; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten;

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 in glazen vial 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 isotoop gemerkte 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 Solid Phase Extraction (SPE). Voor de semi-vluchtige (C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>) bepaald via WAC/IV/A/025 gebruiken we hiervoor een SPE-WAX cartridge (vb. OASIS WAX 6ml, 150mg). Voor de meest vluchtige PFAS bepaald via WAC/IV/A/026 gebruiken we een Phenomenex cartridge. De procedure omvat telkens volgende stappen:
  - o conditioneer het SPE-patroon met 4 mL MeOH/0.1% NH<sub>4</sub>OH oplossing;
  - o conditioneer het SPE-patroon met 4 mL methanol;

- conditioneer het SPE-patroon met 4 mL MQ water;
- breng het deelmonster (50 mL) over het SPE-patroon;
- centrifugeer de SPE cartridges zodat deze droog zijn (20 min, 2000+ rpm)
- spoel de glazen vial met 5 mL methanol en elueer hiermee het SPE-patroon; vang deze fractie op;
- spoel de glazen vial met 5 mL MeOH/0.1% NH<sub>4</sub>OH oplossing en elueer hiermee het SPE-patroon; combineer deze fractie met de voorgaande;
- Het extract wordt ingedampd tot 500 µL. Vortex ondertussen regelmatig om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- Leng het extract desgewenst aan met water en/of MeOH in functie van de te analyseren componenten, met name de semi-vluchtige (C4-C18) of meest vluchtige (<C4) polaire PFAS; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten;

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 een geschikte hoeveelheid van isotoop gemerkte interne standaarden toe, zodat de theoretische concentratie van de IS in het meetextract gelijk is aan deze in de kalibratiestandaarden
- Damp in 2 mL.
- Breng de stalen over naar 15 ml PP tubes en spoel het recipiënt 4x na met MeOH
- Damp verder in tot enkele druppels. Vortex ondertussen regelmatig om te beletten dat de componenten afzetten op de wand van proefbuis
- Voeg MeOH toe tot 500 µL
- Leng het extract desgewenst aan met water en/of MeOH in functie van de te analyseren componenten, met name de semi-vluchtige (C4-C18) of meest vluchtige (<C4) polaire PFAS; de kalibratiestandaarden dienen in hetzelfde solventmengsel aangemaakt te worden als de meetextracten;

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 voor de semi-vluchtige (C4-C18) polaire PFAS en WAC/IV/A/026 voor de meest vluchtige (<C4) polaire PFAS. Voorbeelden van geschikte LC- en MS-conditions worden weergegeven in de desbetreffende methodes.

## 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. Bij het berekenen van de som van de massafracties (ng) wordt de ondergrens-methode ("ondergrens": <LOQ = 0) toegepast in overeenstemming met WAC/IV/A/025.

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 wordt niets in het veld gedaan, enkel een overdracht naar het staalnamerecipiënt. Het doel van de medium blanco is om te bepalen

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

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

S6: MeOH spoelsel fractie FRONT

S7: Filter

S8: XAD-2 (enkel primair)

S9: Ultrapuur water van de impingers

S10: MeOH spoelsel fractie BACK

S11: Cyclohexaan spoelsel fractie

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

3. **Naspoelblanco (S19-S20 in Appendix 1):** Na bemonstering en (3x) spoeling met alkalische methanol (methanol/1% NH<sub>4</sub>OH) en cyclohexaan wordt de staalname rein opnieuw 3x nagespoeld met alkalische methanol en 3x met cyclohexaan. De spoelsels worden per solvent samengevoegd tot 1 mengstaal en in HDPE recipiënten (methanol (S19) en cyclohexaan (S20)) 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 isotoop gemerkte staalname standaarden (SS; Appendix 2) toegevoegd aan de filter (<sup>13</sup>C2-PFU<sub>n</sub>DA, <sup>13</sup>C2-PFDoDA) en het primaire XAD-2 (<sup>13</sup>C8-PFOA, <sup>13</sup>C8-PFOS

<sup>13</sup>C3-PFBA) en ter controle van het ganse staalname en analyseproces. Er worden in deze LUC methode zowel staalname standaarden voor >C10 (<sup>13</sup>C2-PFUnDA, <sup>13</sup>C2-PFDoDA), 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 terugvinden 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/gekoelde lans + filterhuis
- Glasvezelfilter
- Uniek gemerkt glaswerk + koppelingen (eventueel met glazen bolkoppelingen):
  - Condensor
  - Condensfles (1)
  - Impingers (2)
  - XAD-2 patronen (2), gedopeerd met isotoop gemerkte sampling standaarden (SS)
- Teflon/PP/PE tubing (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, werd een lijst van toegelaten afwijkingen ten opzichte van de OTM-45 methode (§8.1) en een alternatieve staalnamevariant (gekoelde lans) gedefinieerd (Hofman et al., 2025b).

### 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 5.

**Tabel 5** 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	Het primaire XAD-2 patroon wordt achteraan de trein geschakeld + bijkomende staalnamevariant (gekoelde lans)
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 indien niet aan de temperatuurseisen (<20°C) kan worden voldaan
De OTM-45 methode voorziet in 1 condensfles en 3 bijkomende wasflessen/impingers.	Op basis van doorbraaktesten in de waterfractie werd de hoeveelheid water met 100 mL (1 impinger) gereduceerd voor zowel de verwarmde en gekoelde lansopstelling: 1 condensfles en 2 impingers.
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 en medium blanco
Adsorbent (XAD-2) kwaliteitscontrole inclusief extractie en opwerking (§7.1.3)	Controle reeds inbegrepen in de procedure en medium blanco
Minimum bemonstering van 3 Nm <sup>3</sup> dr afgas (§8.1.2.1)	Soms moeilijk te halen door waargenomen tegendruk in de bemonsteringstrein (opstelling + nat primair XAD-2 patroon): min 3u meten om >2 Nm <sup>3</sup> dr te bekomen
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 staalname trein 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 (Greenburg-Smith) 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 onderdempelen 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 heet water, 3x spoelen met methanol, 3x spoelen met cyclohexaan 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
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 6 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) in het XAD-2	Naast sampling standaarden (SS) voor C8 (13C8-PFOA, 13C8-PFOS), bijkomend ook een spike van een C4 component (13C3-PFBA) <b>in het XAD-2 en lange-keten PFCA's (13C2-PFUnDA en 13C2-PFDoDA) op de filter (of condensaat bij de gekoelde lansopstelling)</b>
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 en WAC/IV/A/026. 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.

## 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>

HOFMAN, J., BAEYENS, B., AERTS, W., JACOBS, G., DE CARVALHO, A. R., VAN DEN BERGH, G., VOORSPOELS, S. & OTTEN, G. 2025a. Quantification of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in air emissions: An interlaboratory comparison. *Chemosphere*, 380, 144449.

HOFMAN, J., JACOBS, G., BAEYENS, B., DE CARVALHO, A. R., AERTS, W., VOORSPOELS, S., DEN BERGH, G. V., DEUN, M. V., BERGHMANS, P., BRECHT, A. V. & OTTEN, G. 2025b. Quantifying per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in air emissions: Lab & field experiences from a hazardous waste incinerator. *Environment International*, 109541.

## 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 MeOH
S3		blanco spoelvoeistof cyclohexaan
S4		blanco XAD-2
S5		blanco water
S6	VELDBLANCO	Spoelsel MeOH FRONT - veldblanco
S7		filter- veldblanco
S8		XAD-2-1+spike- veldblanco
S9		impinger water - veldblanco
S10		Spoelsel MeOH BACK - veldblanco
S11		Spoelsel Cyclohexaan - veldblanco
S12	STAAL	Spoelsel MeOH FRONT
S13		Spoelsel Cyclohexaan
S14		Filter (+SS spike)
S15		Spoelsel MeOH BACK
S16		Primair XAD-2 (+SS spike)
S17		Waterfractie
S18		Secundair XAD-2
S19		NASPOE LBLANCO
S20	Naspoelsel Cyclohexaan	

Appendix 2: Gebruikte isotoop gemerkte PFAS als sampling standaarden (SS)

	COMPONENT	
SS	SS1 Perfluoro-n-(13C8)octanoic acid (M8PFOA)	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA
	SS2 Sodium perfluoro-1-[13C8]octanesulfonate (M8PFOS)	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS
	SS3 Perfluoro-n-(2.3.4-13C3) butanoic acid (M3PFBA)	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBA
	SS4 Perfluoro-n-[1,2-13C2]-undecanoic acid (M2PFUDA)	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUNDA
	SS5 Perfluoro-n-[1,2-13C2]-dodecanoic acid (M2PFDoA)	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA

Opmerking:

Van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar (bv. <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFBA, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS, <sup>13</sup>C<sub>9</sub>-PFUNDA, <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-PFDoDA,...). Deze varianten mogen ook gebruikt worden in plaats van bovenstaande, zolang de sampling standaarden verschillen van de gebruikte interne standaarden (WAC/IV/A/025).