

## Bepaling van neutrale PFAS in water met GC-MS

---

**INHOUD**

<b>1</b>	<b>Toepassingsgebied</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Principe</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Apparatuur en materiaal</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Reagentia en standaarden</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Monsterbewaring</b>	<b>4</b>
<b>6</b>	<b>Extractie</b>	<b>4</b>
<b>7</b>	<b>GC-MS analyse</b>	<b>5</b>
7.1	<i>Meting</i>	5
7.2	<i>Identificatie en integratie</i>	5
7.3	<i>Kalibratie</i>	5
7.4	<i>Kwantificering</i>	6
<b>8</b>	<b>Kwaliteitscontrole</b>	<b>6</b>
8.1	<i>Responslineariteit</i>	6
8.2	<i>Chromatografische scheiding</i>	6
<b>9</b>	<b>Rapportering</b>	<b>6</b>
<b>BIJLAGE 1: Typische PCI-GC-MS instellingen</b>		<b>7</b>
<b>BIJLAGE 2: Typische ionen en toewijzing van de interne standaarden</b>		<b>8</b>

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is nieuw en beschrijft een methode voor de extractie en analyse van een aantal neutrale PFAS in water. De methode is toepasbaar op drinkwater, grondwater, oppervlaktewater en afvalwater. De bepalingsgrenzen zijn voor de meeste PFAS is lager dan 2 µg/l. Onderstaande tabel toont de verbindingen waarop de methode van toepassing is.

Tabel 1: Toepassingsgebied

Afkorting	Naam	CAS-nummer
<i>Perfluortelomeeralcoholen</i>		
4:2 FTOH	2-(perfluorbutyl)ethanol	2043-47-2
6:2 FTOH	2-(perfluorhexyl)ethanol	647-42-7
8:2 FTOH	2-(perfluorocetyl)ethanol	678-39-7
10:2 FTOH	2-(perfluordecyl)ethanol	865-86-1
<i>Perfluoroctanesulfonamidoethanols</i>		
MePFOSE	N-methylperfluoroctanesulfonamidoethanol	24448-09-7
EtPFOSE	N-ethylperfluoroctanesulfonamidoethanol	1691-99-2

## 2 PRINCIPE

Aan het waterstaal wordt een gekende hoeveelheid van isotoop gemerkte interne standaarden toegevoegd. Het waterstaal worden vervolgens vloeistof/vloeistof geëxtraheerd met dichloormethaan. Het extract wordt gedroogd en ingedampt. Het extract wordt vervolgens geanalyseerd met een gaschromatograaf met massaspectrometrische detector (GC/MS) met positieve chemische ionisatie (PCI) waarbij de karakteristieke ionen van de PFAS geregistreerd worden. Het gehalte van de PFAS wordt berekend met de interne standaard methode aan de hand van een kalibratierechte.

## 3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk
- Injectiespuiten of micropipetten van bv. 50 en 100 µl
- Glazen monsterflesjes (bv. 1.5 ml)
- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- GC-MS bestaande uit:
  - o een gaschromatograaf
  - o een massaspectrometrische detector met positieve chemische ionisatie
  - o hardware en software voor sturing van de instrumentele instellingen, voor de dataregistratie en voor de data-analyse
- GC-kolom: een medium polaire kolom, bv. Agilent DB-624 Ultra Inert, 60 meter lengte, 0.25 mm interne diameter, 1.4 µm filmdikte.

## 4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- Dichloormethaan: p.a.
- Methanol (MeOH): p.a.
- Blanco water: bv. Spa blauw
- Natriumsulfaat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): p.a., watervrij
- Stockstandaarden van de natieve PFAS uit het toepassingsgebied: monocomponent oplossingen in MeOH, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen.
- Stockstandaarden van isotoopgemerkte interne standaarden: monocomponent oplossingen in MeOH, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen. Minstens de volgende componenten worden gebruikt als interne standaard: D-4:2FTOH, 13C-6:2FTOH, 13C-D-8:2FTOH, 13C-D-10:2FTOH, D7-MePFOSE, D9-EtPFOSE.
- Stockstandaard recoverystandaard: als recoverystandaard kan bv. 13C-tetrachloorbenzeen gebruikt worden. Deze oplossing wordt aangekocht of zelf aangemaakt uit de zuivere standaardstof.
- Standaardoplossing van isotoopgemerkte interne standaarden: deze wordt aangemaakt aan de hand van de individuele stockstandaarden in MeOH. Deze standaardoplossing bevat de interne standaarden in een concentratie van bv. 5 mg/l in MeOH.
- Standaardoplossing van natieve PFAS: deze wordt aangemaakt aan de hand van de individuele stockstandaarden in MeOH. Deze standaardoplossing bevat de natieve PFAS in een concentratie van bv. 5 mg/l in MeOH.
- Standaardoplossing van de recoverystandaard: dit is een oplossing van bv. 13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen in dichloormethaan met een concentratie van bv. 5 mg/l. De recoverystandaard (ook wel injectiestandaard genoemd) wordt vlak voor de injectie aan het meetextract toegevoegd. Mbv de recoverystandaard kunnen de terugvindingen van de interne standaarden nauwkeuriger berekend worden.
- Kalibratieoplossingen: de kalibratieoplossingen worden aangemaakt in dichloormethaan en bevatten de natieve PFAS in oplopende concentraties van bv. 5  $\mu\text{g/l}$  tot 1000  $\mu\text{g/l}$  en de interne standaarden en de recoverystandaard in een constante concentratie van bv. 200  $\mu\text{g/l}$ . De kalibratiereeks wordt aangemaakt mbv de bovenstaande standaardoplossingen van respectievelijk de natieve PFAS, de isotoopgemerkte interne standaarden en de recoverystandaard.

## 5 MONSTERBEWARING

- Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.

## 6 EXTRACTIE

Het watermonster (50 ml voor GW, DW en OW en 25 ml voor AW) wordt gehomogeniseerd door opschudden en overgebracht in een scheidrecter van bv. 100 ml. Aan het monster wordt een gekende hoeveelheid van de standaardoplossing van isotoopgemerkte interne standaarden toegevoegd zodat de concentratie van de interne standaarden in het eindextract gelijk zijn aan deze in de kalibratieoplossingen. Voeg 20 ml dichloormethaan toe en schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min. Laat de organische fase af over een filter gevuld met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en herneem de spoel- en extractiestap nog 1 keer. Damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van 1 ml en analyseer met GC/MS.

## 7 GC-MS ANALYSE

### 7.1 METING

Van de monsterextracten wordt bv. 1 µl in de PCI-GC-MS geïnjecteerd. De analyse wordt in SIM-modus uitgevoerd waarbij de karakteristieke ionen van de PFAS geregistreerd worden. Typische PCI-GC-MS instellingen zijn gegeven in bijlage 1. De ionen voor kwantificering en confirmatie alsook de retentietijden bekomen met de typische instellingen zijn weergegeven in bijlage 2. Een typische meetreeks bevat de kalibratieoplossingen, een procedureblanco, de monsterextracten en een driftcontrole.

### 7.2 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

De natieve PFAS, de interne standaarden en de recoverystandaard worden geïdentificeerd aan de hand van de criteria voor retentietijden en ionenverhoudingen zoals vastgelegd in procedure WAC/VI/A/003.

### 7.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PFAS gebeurt volgens de zgn. interne standaardmethode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoopgemerkte PFAS die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. Voor de toewijzing van de interne standaarden wordt verwezen naar bijlage 2.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren, zie WAC/VI/A/003. In deze WAC-procedure worden ook de kwaliteitseisen beschreven waaraan de kalibratie moet voldoen.

*Opmerking:*

- voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de recoverystandaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \times C_{RS}}{A_{RS} \times C_{is}}$$

met		
$RRF_{is}$	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
$A_{is}$	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
$C_{is}$	=	concentratie (in ng/µl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
$C_{RS}$	=	concentratie (in ng/µl) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing
$A_{RS}$	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

## 7.4 KWANTIFICERING

De ionenchromatogrammen van de kalibratieoplossingen en de meetextracten worden geregistreerd. Van de geïdentificeerde componenten worden de piekoppervlakten behorende bij het kwantificeringsion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of de kalibratierechte/curve bepaald mbv de kalibratieoplossingen worden de gehalten van de verschillende PFAS in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor tov de recoverystandaard.

## 8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar WAC/VI/A/003.

### 8.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in WAC/VI/A/001.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden met een verdund monsterextract. Het extract mag daarbij maximum 10 keer verdund worden. Indien dit niet volstaat mag verder verdund worden met toevoeging van verse interne standaard, op voorwaarde dat de terugvinding van de betrokken IS in het oorspronkelijk extract tussen 30% en 200% ligt; op het analyseverslag dient dit vermeld te worden.

### 8.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaards. Het aantal platen  $N_{th}$  wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left( \frac{t_{R_i}}{W_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is  $t_{R_i}$  de waargenomen retentietijd voor de verbinding  $i$  en  $w_{1/2}$  de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

## 9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van elke PFAS in  $\mu\text{g/l}$ .

**BIJLAGE 1: TYPISCHE PCI-GC-MS INSTELLINGEN**Gaschromatograaf

- kolom: een medium polaire kolom, bv. Agilent DB-624 Ultra Inert, 60m x 0.25mm x 1.4 µm
- draaggas: Helium, constante flow 1.5 ml/min
- injectortemperatuur: 250 °C
- injectievolume: 1 µl splitless
- oventemperatuursprogramma :

initial	50 °C (1 min)
rate 1	7.5 °C/min
level 1	120 °C (0 min)
rate 2	25 °C/min
level 2	260 °C (5 min)

Massaspectrometer

- ionisatiemode: positieve CI
- CI-gas: methaan, 1.5 ml/min
- brontemperatuur: 250 °C
- interface temperatuur: 250 °C
- acquisition mode: SIM
- karakteristiek massa's: zie bijlage 2

## BIJLAGE 2: TYPISCHE IONEN EN TOEWIJZING VAN DE INTERNE STANDAARDEN

Component	Ret.tijd min	Q m/z	q m/z	Overeenkomstige interne standaard
4:2 FTOH	9.78	265	227	D-4:2FTOH
6:2 FTOH	11.13	365	327	13C-6:2FTOH
8:2 FTOH	12.20	465	427	13C-D-8:2FTOH
10:2 FTOH	13.04	565	527	13C-D-10:2FTOH
N-MeFOSE	16.76	540	558	D-MePFOSE
N-EtFOSE	17.21	554	572	D-EtPFOSE
D-4:2FTOH	9.74	269	230	13C-TeClBzB
13C-6:2FTOH	11.13	367	329	13C-TeClBzB
13C-D-8:2FTOH	12.18	469	431	13C-TeClBzB
13C-D-10:2FTOH	13.00	569	531	13C-TeClBzB
D-MePFOSE	16.70	547	565	13C-TeClBzB
D-EtPFOSE	17.20	563	581	13C-TeClBzB
13C-TeClBz	16.33	223	225	(recoverystandaard)

*Opmerkingen:*

- Ret.tijd = retentietijd op een DB-624 kolom 60m x 0.25mm x 1.4 µm, gebruik makend van de GC-condities in Bijlage 1
- Q = kwantificeringsion
- q = confirmatie-ion