



Bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor (AOF) gehalte met combustion- ionchromatografie

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Overheid -
Departement Omgeving
Referentie: 2024/MATCH/R/3116
Eindrapport - maart 2024

Bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor (AOF) gehalte met combustion- ionchromatografie

VITO

Boeretang 200

2400 MOL

Belgium

BTW No: BE0244.195.916

vito@vito.be – www.vito.be

IBAN BE34 3751 1173 5490 BBRUBEBB

AUTEURS

Vanhoof Chris, VITO
Tirez Kristof, VITO

SAMENVATTING

Vanuit het milieubeleid is er vraag naar somparameters en screeningsmethoden, waarbij een kwalitatief beeld kan gegeven worden over de mogelijke aanwezigheid van een groot aantal stoffen (bijv. PFAS in afvalwater) en waar op basis van dat breed beeld gericht analyses kunnen gebeuren.

In de milieuvergunning van een industrieel bedrijf is de som parameter SOF “Soluble Organic Fluorine” opgenomen. De betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van deze screeningsmethode is twijfelachtig. Er is nood aan een snelle en betrouwbare screeningsparameter inzake organofluor in het bijzonder om de correcte opvolging van de specifieke nazuiveringen te kunnen garanderen.

Evaluatie van de AOF bepaling met combustion-IC

Tijdens deze onderzoekstaak werd een evaluatie uitgevoerd van de bepaling van de Adsorbeerbare Organische Fluor (AOF) met een combustion – ionenchromatograaf (Combustion - Ion Chromatography, C-IC) volgens de draft ISO methode ISO/WD 18127, ter vervanging van de methode die momenteel wordt gebruikt voor de bepaling van de parameter SOF.

De AOF methode werd uitgetest op een aantal geselecteerde effluenten, zowel voor als na de verschillende zuiveringsstappen bij diverse bedrijven (i.s.m. handhaving/VMM). Voor het uitvoeren van deze analyses werd samengewerkt met een leverancier van combustion-IC. De resultaten toonden aan dat de metingen op een reproduceerbare wijze kunnen uitgevoerd worden.

Complementaire analyses van AOF met combustion-IC en targeted LC-HRMS identificatie-analyse conform WAC/IV/A/025

Op dezelfde monsters werd ook de targeted LC-HRMS identificatie-analyse conform WAC/IV/A/025 (incl. de uitgebreide lijst van PFAS, versie 2021) uitgevoerd. De analyses van de diverse monsters toont duidelijk de complementariteit van de 2 analysetechnieken: screening via een AOF bepaling en een kwantitatieve bepaling van de PFAS componenten met LC-MS/MS (target analyse). Idealiter zijn de analyseresultaten van beide technieken in overeenstemming en zal de target analyse bijkomende info over de samenstelling verstrekken, aanvullend aan de eerste screening via de AOF bepaling.

Niettegenstaande werden diverse verschillen gedetecteerd. Bij een aantal monsters werd een lagere AOF waarde t.o.v. de PFAS resultaten met target analyse bekomen, wat erop duidt dat niet alle PFAS componenten worden gecapteerd op de actieve kool bij de AOF bepaling. Voornamelijk bij de polaire korte keten PFAS componenten (zoals MePFBSAA en PFBSA) treden er verliezen op omdat deze onvoldoende worden gecapteerd. Bij de target analyse daarentegen worden deze PFAS componenten wel gemeten en gecorrigeerd voor een lagere terugvinding via interne standaarden.

Bij een aantal monsters werd een hogere AOF waarde t.o.v. de PFAS resultaten met target analyse bekomen, wat erop duidt dat andere organo-F verbindingen aanwezig zijn dan deze die bij de target analyses gekwantificeerd werden. Met de AOF bepaling kan afgeleid worden in welke mate andere organo-F verbindingen aanwezig kunnen zijn in het geanalyseerde monster.

Uit de vergelijkende metingen (AOF versus target analyse) kan afgeleid worden dat de polaire verbindingen (korte keten) MePFBSAA en PFBSA onvoldoende geadsorbeerd worden op de actieve kool, terwijl componenten zoals PFBA, PFPeA, PFHxA

(perfluoralkaanzuren) en PFBS (perfluor-n-butaansulfonzuur) resulteren in hogere terugvindingsgraden.

Meer informatie van deze vergelijkende metingen kan geraadpleegd worden in hoofdstuk 5 op pagina 16.

Proefronde voor de bepaling van AOF met combustion-IC (2022)

Vervolgens werd zowel in 2022 als 2023 een proefronde georganiseerd met geïnteresseerde laboratoria voor de bepaling van adsorbeerbaar organisch fluorgehalte (AOF) in waterige monsters met combustion-IC volgens ISO/WD 18127:2022.

In 2022 werd door 2 laboratoria deelgenomen aan deze proefronde. Laboratoria 1 heeft de opwerking uitgevoerd met de kolommethode zoals beschreven in ISO/WD 18127:2022(E) en laboratoria 2 heeft deze uitgevoerd met de schudmethode zoals beschreven in Annex E van dezelfde normmethode. Zoals aangegeven in de normmethode kan dit leiden tot verschillende resultaten en dit wordt met de bekomen resultaten bevestigd.

De opwerking via de kolommethode is de voorkeursmethode en deze wordt voor de routinemetingen weerhouden. Bij toepassing van deze methode kunnen reproduceerbare resultaten worden bekomen.

Voor de bepaling van AOF in waterige monsters werd een nieuwe WAC methode (versie juni 2023) uitgeschreven: WAC/IV/B/013 [Bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor \(AOF\) gehalte met combustion-ionchromatografie](#). Deze procedure beschrijft de bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor (AOF) gehalte met combustion - ionchromatografie (C-IC) in water, bijv. in grond-, oppervlakte-, drink- en afvalwater. De methode zoals beschreven in ISO/WD 18127:2022 is van toepassing waarbij enkel de kolommethode werd weerhouden.

Proefronde voor de bepaling van AOF met combustion-IC (2023)

In 2023 werd door 3 laboratoria deelgenomen aan deze proefronde waarbij de AOF bepaling met opwerking via de kolommethode cfr ISO/WD 18127:2022 (WAC/IV/B/013) werd toegepast. De bekomen resultaten werden getoetst aan het resultaat van een extern laboratorium met ruime ervaring bij het uitvoeren van deze metingen.

De bekomen resultaten tonen aan dat het mogelijk is om reproduceerbare resultaten te bekomen. Niettegenstaande worden er ad hoc afwijkingen vastgesteld bij de deelnemende laboratoria. Belangrijk is om de nodige ervaring/expertise op te doen bij de uitvoering van deze operationeel gedefinieerde AOF methode en het strikt opvolgen van de methode specificaties vermeld in ISO/WD 18127:2022.

Het uitvoeren van duplo analyses (eventueel met verschillende verdunningen) is in deze fase noodzakelijk om de kwaliteit van de afvalwater analyse op te volgen. Dit is ook opgenomen in de ISO/WD 18127 normmethode, met als criterium dat de spreiding van de duplo meting < 10% is of < 2 µg/l bij concentraties < 20 µg/l. Momenteel wordt dit nog niet bekomen bij alle uitgevoerde metingen.

De methode blanco (normaal rond 1 µg F/l) is belangrijk om de vooropgestelde rapportagegrens in de ISO/WD 18127 normmethode van 2 µg F/l te behalen. Bij 2 van de 3 deelnemende laboratoria is de methode blanco te hoog (2 – 2,5 µg F/l). De keuze van de weerhouden commerciële actieve koolkolommen, de correcte bewaring hiervan, en de correcte uitvoering van de AOF meting zijn essentieel om een lage blanco waarde te bekomen. Dit is een aandachtspunt.

Hoge concentraties van opgeloste organische koolstof kunnen interferentie veroorzaken met de adsorptie van de gehalogeneerde organische fluorverbindingen en resulteren in een negatieve bias. Bij deze proefronde werd een monster met een DOC concentratie van 1150 mg C/l geanalyseerd, maar er zijn geen indicaties dat deze interfereert op de AOF bepaling.

De aanwezigheid van anorganische fluoride verbindingen kunnen tot een positieve bias leiden bij de AOF bepaling. Bij de analyse van deze ringtestmonsters (max. 5,5 mg F/l bij monster 2023/AOF-CIC/M2) zijn er geen aanwijzingen van een positieve bijdrage bij de AOF bepaling.

Inzetbaarheid van de parameter AOF met combustion-IC als screeningsparameter

De bepaling van adsorbeer organische fluor (AOF) met combustion-IC volgens ISO/WD 18127 kan ingezet worden als somparameter ter vervanging van de parameter SOF (Soluble Organic Fluorine). Tijdens de evaluatie werd vastgesteld dat de methode naast zijn voordeel als snelle screeningsmethode ook zijn beperkingen heeft. Polaire verbindingen (korte keten) zoals MePFBSAA en PFBSA adsorberen onvoldoende op de actieve kool. Daarentegen componenten zoals PFBA, PFPeA, PFHxA (perfluoralkaanzuren) en PFBS (perfluor-n-butaansulfonzuur) resulteren in hogere terugvindingsgraden. Op termijn moet nog meer ervaring worden opgebouwd om inzicht te krijgen op welke componenten al dan niet adsorberen op de actieve kool en bijgevolg bepaald worden met de AOF methode via combustion-IC. Meer literatuurgegevens over de terugvinding van verschillende PFAS species met de AOF methode kan geraadpleegd worden in hoofdstuk 3 op pagina 8.

Als onderdeel van het PFAS 2023-2027-actieplan in Frankrijk, werd in 2023 een ministerieel besluit met betrekking tot de analyse van per- en polyfluoralkylstoffen in waterlozingen uit geclassificeerde faciliteiten gepubliceerd. Het ministerieel besluit definieert de procedures voor campagnes die zullen worden uitgevoerd om per- of polyfluoralkylstoffen te identificeren en te analyseren in waterlozingen van bepaalde geclassificeerde faciliteiten. De bepaling van de totale hoeveelheid aanwezige PFAS-stoffen, in fluoride-equivalent, met behulp van de adsorbeerbare organische fluor (AOF) methode is hierbij opgenomen.

De Duitse Afvalwaterverordening (AbwV) bevat geen specifieke drempelwaarden voor de groep van ruim 4000 PFAS-stoffen. Wel verplicht de verordening bepaalde industrieën om af te zien van het gebruik van PFAS. In 2022 werd een gestandaardiseerde methode voor de bepaling van de somparameter adsorbeerbaar organisch gebonden fluor (AOF) gepubliceerd als DIN 38409-59:2022-10 door het Duitse Instituut voor Standaardisatie (DIN). Het laboratorium van het Duitse Instituut voor Hydrologie (BfG) onderzocht de toepasbaarheid van deze methode op industrieel afvalwater.

Tijdens het onderzoek werden twee belangrijke doelstellingen nagestreefd:

1. Het identificeren van specifieke kenmerken van industrieel afvalwater die van invloed zijn op de analyse van AOF;
2. Het verkrijgen van een eerste inzicht in AOF-concentraties en de concentraties van individuele PFAS in industrieel afvalwater.

Op basis van de onderzoeksresultaten werden aanbevelingen gedaan voor toekomstige studies en routinematige onderzoeken naar AOF en PFAS in industrieel afvalwater. Om de effecten van matrixcomponenten, deeltjes, conservering, sorptie, afbraak en vervluchtiging van bekende PFAS op de terugvinding en reproduceerbaarheid te karakteriseren, zijn aanvullende studies nodig.

Gezien de uitdagingen met betrekking tot afvalwater zijn in de uitgevoerde studie de kwaliteitscriteria van DIN 38409-59:2022-10 aangepast voor de analyse van afvalwatermonsters. Om te controleren of de AOF-terugvinding in een monster werd beïnvloed door

matrixeffecten, werden per monster twee verschillende verdunningen, elk in tweevoud, geanalyseerd. De DIN norm accepteert een criterium van $\leq 10\%$ tussen ten minste één replica van de ene verdunning en één replica van de andere verdunning. In de uitgevoerde studie werd dit criterium aangepast aan de reproduceerbaarheid van industriële afvalwatermonsters door een criterium van $\leq 30\%$ te accepteren. Voor verdere optimalisatie van de methode en een nauwkeurigere definitie van het toepassingsgebied zijn aanvullende studies noodzakelijk.

Vanwege de vaak specifieke afzonderlijke PFAS-stoffen en het lage AOF-gehalte, wat kan worden verklaard door de geselecteerde afzonderlijke PFAS-stoffen, lijkt het redelijk om een somparametermethode toe te passen voor de bepaling van fluorhoudende organische stoffen in industrieel afvalwater. Als de methode voor de bepaling van de AOF echter in de Afvalwaterverordening AbwV wordt overgenomen, moet er rekening mee worden gehouden dat AOF niet alle PFAS dekt en niet selectief is voor PFAS.

INHOUDSTAFEL

Auteurs	I
Samenvatting	II
Inhoudstafel	VI
Lijst van Figuren.....	VIII
Lijst van tabellen	IX
1 Inleiding.....	1
1.1 Beleidsrelevantie	1
1.2 Situering en doelstelling	1
1.3 Dankwoord	2
2 Beschrijving AOF Methode	3
2.1 Introductie	3
2.2 Algemeen	3
2.3 Informatie uit de validatiestudie van DIN 38409-59	4
2.3.1 Adsorptie op actieve kool.....	4
2.3.2 Verbranding	5
2.3.3 Terugvinding standaarden	5
2.3.4 Interferenties.....	6
2.3.5 Blanco waarden voor AOF	6
2.3.6 Houdbaarheid van de monsters	6
2.3.7 Ringtest voor validatie DIN standard	6
3 Literatuur	8
3.1 Single Laboratory Validation for the Clean Water Act (Draft Method 1621)	8
3.2 Publicatie van Roesch <i>et al.</i>	10
4 Analyse van afvalwaters.....	12
4.1 Analyse van 6 afvalwaters afkomstig van 2 bedrijven	12
4.2 Analyse van 12 afvalwaters afkomstig van diverse bedrijven	14
5 Target PFAS analyse versus AOF meting	16
5.1 Target PFAS analyse van 6 afvalwaters	16
5.2 Besluit.....	17
6 Proefronde voor de bepaling van AOF (2022)	19
6.1 Organisatie van de proefronde.....	19
6.2 Resultaten van de proefronde.....	19
6.2.1 Resultaten van de algemene parameters.....	19
6.2.2 AOF resultaten van LAB 1 met de kolommethode cfr ISO/WD 18127:2022(E)	20
6.2.3 AOF resultaten van LAB 2 met de schudmethode cfr ISO/WD 18127:2022(E) – Annex E	21

6.3	Besluit proefronde.....	22
7	Proefronde voor de bepaling van AOF (2023)	23
7.1	Organisatie van de proefronde.....	23
7.2	Resultaten van de proefronde.....	23
7.2.1	Resultaten van de algemene parameters.....	24
7.2.2	AOF resultaten van de proefronde	24
7.3	Besluit proefronde.....	28
8	Besluit	30
	Bijlage 1: Bepaling van AOF met combustion-IC en PFAS verbindingen met LC-MS/MS ...	34
	Bijlage 2: Afkortingen	36
9	Referenties.....	38

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schematische weergave van een Combustion-IC met pyrohydrolyse	4
Figuur 2 % Fluoride terugvinding van PFAS standaardoplossingen in methanol (1 mg/l) met combustion-IC. De foutenmarges zijn de RSD van duplicate injecties (bron: Roesch et al. ⁵)	10
Figuur 3 % Fluoride terugvinding van PFAS standaardoplossingen in methanol (1 mg/l) met combustion-IC, gesorteerd per component klasse. De foutenmarges zijn de RSD van duplicate injecties (bron: Roesch et al. ⁵)	11

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Lijst van geanalyseerde PFAS standaarden	5
Tabel 2 Terugvinding fluor van de onderzochte standaarden	5
Tabel 3 Performantie data AOF	7
Tabel 4 Terugvindingspercentages van diverse PFAS verbindingen met directe verbranding en meting met combustion-IC (Bron: referentie 4).....	8
Tabel 5 Terugvindingspercentages van diverse PFAS verbindingen na adsorptie op actieve kool en metingen met combustion-IC (Bron: referentie 4)	9
Tabel 6 Resultaten van NPOC, Cl en F in de 6 afvalwaters	12
Tabel 7 AOF resultaten van monsters 220406-0018 en -0019	13
Tabel 8 AOF resultaten van monsters 220406-0020, -0021, -0022 en -0023	13
Tabel 9 Resultaten van de 12 bedrijfsafvalwaters	15
Tabel 10 AOF resultaten en PFAS resultaten van geselecteerde componenten van 6 afvalwaters.....	16
Tabel 11 Richtgevende samenstelling van de ringtestmonsters	19
Tabel 12 Resultaten van NPOC, Cl en F van de deelnemende laboratoria	20
Tabel 13 AOF resultaten van LAB 1 (met kolommethode)	21
Tabel 14 AOF resultaten van LAB 2 (met schudmethode)	22
Tabel 15 Samenstelling van de ringtestmonsters	23
Tabel 16 Resultaten van NPOC, Cl en F van de deelnemende laboratoria	24
Tabel 17 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M1	25
Tabel 18 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M2	26
Tabel 19 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M3	26
Tabel 20 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M4	27
Tabel 21 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M5	28

1 INLEIDING

1.1 Beleidsrelevantie

Vanuit het milieubeleid is er vraag naar somparameters en screeningsmethoden, waarbij een kwalitatief beeld kan gegeven worden over de mogelijke aanwezigheid van een groot aantal stoffen (bijv. PFAS in afvalwater) en waar op basis van dat breed beeld gerichter analyses kunnen gebeuren.

In de milieuvergunning van een industrieel bedrijf is de som parameter SOF “Soluble Organic Fluorine” opgenomen, waarbij minstens twee maal per week, zowel voor als na de verschillende zuiveringsstappen, de parameter SOF dient te worden bepaald. Het laboratorium dat de SOF analyses momenteel uitvoert, geeft aan dat de betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van deze screeningsmethode (ontwikkeld door LISEC in 1998) twijfelachtig is.

Er is nood aan een snelle en betrouwbare somparameter inzake organofluor in het bijzonder om de correcte opvolging van de specifieke nazuiveringen te kunnen garanderen (bewaking verzadiging actieve kool-kolommen en/of ionenwisselaars).

1.2 Situering en doelstelling

Binnen DIN (Deutsches Institut für Normung) werd in oktober 2022 een standaard gepubliceerd voor de bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluorgehalte (AOF) (DIN 38409-59¹) a.d.h.v. Combustion Ion Chromatography. Bij de AOF bepaling worden de organische fluor verbindingen in het watermonster geadsorbeerd aan actieve kool. De actieve kool wordt gewassen om anorganische fluoride verbindingen te verwijderen. Vervolgens wordt de actieve kool in een oven thermisch verbrand in aanwezigheid van O₂ en H₂O. De verbrandingsproducten worden opgenomen in de absorptievloeistof en vervolgens gedetecteerd door ionenchromatografie. Hierbij wordt een kwantificatielimiet (LoQ) van 2,0 µg F/l vooropgesteld. De LoQ van deze AOF screeningsmethode ligt boven de vooropgestelde lozingsnorm van PFOS (1 µg/l en in de tijd een verstrenging naar 0,1 µg/l), maar wordt verondersteld gevoeliger en betrouwbaarder te zijn dan de huidige SOF methode.

In 2022 is binnen ISO/TC 147/SC2/WG3^a een New Work Item Proposal (NWIP) gelanceerd waarbij de DIN normmethode DIN 38409-59 als basis werd gebruikt voor het uitwerken van een ISO methode: ISO/WD 18127:2022(E) *Water quality — Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) — Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement* (versie 2022-06-08)².

Deze onderzoekstaak heeft tot doel om een evaluatie te maken van de parameter AOF (volgens de draft ISO methode ISO/WD 18127, 2022) en in het bijzonder als mogelijke vervanging van de methode die momenteel wordt gebruikt voor de bepaling van de parameter SOF.

De AOF methode werd uitgetest op een aantal geselecteerde effluenten, zowel voor als na de verschillende zuiveringsstappen bij diverse bedrijven (i.s.m. handhaving/VMM). Op dezelfde monsters werd ook de targeted LC-HRMS identificatie-analyse conform

^a ISO/TC 147 – Water quality

WAC/IV/A/025 (incl. de uitgebreide lijst van PFAS, versie 2021) uitgevoerd. Voor het uitvoeren van de analyses met Combustion Ion Chromatography (combustion-IC) conform ISO/WD 18127:2022 werd samengewerkt met een leverancier van combustion-IC, a1-EnviroSciences.

Aansluitend werden door VMM nog een 12-tal bedrijf locaties bemonsterd en hiervan werd eveneens het AOF gehalte met combustion-IC bepaald. Op basis van deze resultaten werden monsters geselecteerd voor het uitvoeren van een proefronde.

Vervolgens werd zowel in 2022 als 2023 een proefronde georganiseerd met geïnteresseerde laboratoria voor de bepaling van adsorbeerbaar organisch fluorgehalte (AOF) in waterige monsters met combustion-IC volgens ISO/WD 18127:2022.

Op basis van deze resultaten werd een evaluatie gemaakt van de inzetbaarheid van AOF met combustion-IC om de parameter "SOF" te vervangen in milieuvergunningen.

1.3 Dankwoord

Met dank aan de constructieve samenwerking met a1-Envirosciences GmbH en de deelnemende laboratoria aan de proefrondes in 2022 en 2023: SGS Nederland, Eurofins Analytico BV en Vlaamse Milieumaatschappij (VMM).

2 BESCHRIJVING AOF METHODE

2.1 Introductie

De AOF methode is een empirische methode. Bij toepassing van de AOF methode worden alifatische en aromatische halogeenverbindingen gemeten. Maar niet alle organische gebonden halogenen die in het monster aanwezig zijn, zullen worden gedetecteerd; bijv. organische halogeenverbindingen met een korte keten kunnen tijdens de adsorptie op actieve kool ontsnappen of onvolledig worden gebonden.

Voor de adsorptie op actieve kool kunnen verschillende methoden worden toegepast. Standaard wordt in dit geval de kolommethode toegepast. Alternatief kan de schudtest en de SPE (solid phase extraction) methoden worden toegepast, maar er is geen garantie dat de bekomen meetwaarden van deze methoden gelijkwaardig zijn met deze van de kolommethode.

Nota: In de normmethoden DIN 38409-59 en ISO/WD 18127:2022(E) is naast de bepaling van AOF in water ook de bepaling van AOCl, AOBr, AOI in water beschreven. Dit onderzoek beperkt zich tot de bepaling van AOF in water.

2.2 Algemeen

De analytische procedure bestaat uit de volgende stappen:

- Adsorptie van het organisch gebonden fluor in het watermonster op actieve kool.
- Verwijderen van de anorganische halogeniden door de actieve kool te wassen met een nitraatoplossing.
- Verbranding van de beladen actieve kool in een zuurstofstroom bij minimaal 950°C.
- Absorptie van de waterstofhalogeniden en aansluitende bepaling van de halogenide-ionen door middel van ionchromatografie.

Monsters voor de AOF-bepaling worden anders behandeld dan monsters voor de bepaling van AOCl, AOBr en AOI:

- Monsters voor het bepalen van de AOF zijn niet aangezuurd. De adsorptie vindt plaats onder ongewijzigde pH-omstandigheden. Wassen gebeurt met een neutraal wasmedium.
- Monsters voor de bepaling van AOCl, AOBr en AOI worden met salpeterzuur op een pH-waarde <2 gebracht, adsorptie en wassen worden uitgevoerd in salpeterzuurmilieu.

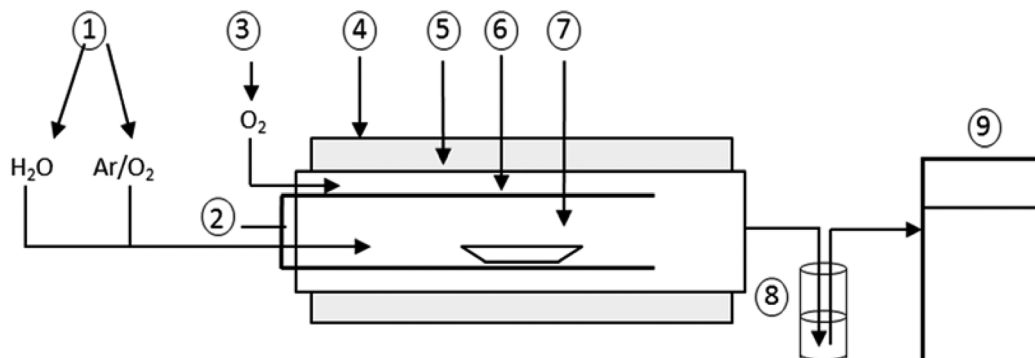
Om AOF te bepalen wordt de beladen actieve kool verbrand met toevoeging van water (hydropyrolyse). De resulterende verandering in het volume van de absorptieoplossing wordt meegenomen bij het berekenen van de concentratie (bijvoorbeeld door het bepalen van de terugwinning van een interne standaard). De hydropyrolytische verbranding interfereert niet met de bepaling van AOCl, AOBr en AOI.

De bepaling van de halogeniden gebeurt m.b.v. ionchromatografie door middel van geleidbaarheidsdetectie.

Het werkbereik van de methode is parameter specifiek en is voor AOF $\geq 2 \mu\text{g/l}$.

Opmerking: De techniek van oxidatieve verbranding bij hoge temperatuur met absorptie van de waterstofhalogeniden en daaropvolgende ionchromatografische detectie van de halogenide-ionen wordt in de literatuur vaak beschreven als Combustion Ion Chromatography (Combustion-IC). Daarom wordt de term Combustion-IC in volgende hoofdstukken gebruikt.

In Figuur 1 is een schematische weergave gegeven van een Combustion-IC met pyrohydrolyse.



- 1 pyrohydrolyse water, toevoer verbrandingsgas (binnenste buis)
- 2 monster introductie
- 3 verbrandingsgas (buitenste buis)
- 4 oven
- 5 buitenste pyrolyse buis
- 6 binnenste pyrolyse buis
- 7 verbrandingsschuitje
- 8 absorptie eenheid
- 9 ion chromatografie

Figuur 1 Schematische weergave van een Combustion-IC met pyrohydrolyse

2.3 Informatie uit de validatiestudie van DIN 38409-59

De bepaling van adsorbeerbaar organisch gebonden fluor, chloor, boom en jood (AOF, AOCl, AOBr, AOI) na verbranding en ionchromatografische meting is uitgebreid gevalideerd bij het uitwerken van de DIN 38409-59 standaard³. In dit hoofdstuk worden de belangrijkste aspecten uit de validatiestudie voor de bepaling van adsorbeerbaar organisch gebonden fluor in waterige stalen beschreven.

2.3.1 Adsorptie op actieve kool

Om de monsteraanrijking op de actieve kool te vereenvoudigen en in het kader van standaardisatie wordt uitsluitend met commercieel verkrijgbare verpakte actieve koolkolommen en geautomatiseerde monsteraanrijkingssystemen gewerkt. Dit reduceert de kans op contaminatie en verhoogt de reproduceerbaarheid van de resultaten.

2.3.2 Verbranding

Tijdens de DIN validatiestudie werden Combustion-IC toestellen geëvalueerd, bestaande uit een tot minimaal 950 °C verwarmbare oven met een horizontaal opgestelde verbrandingsbuis van kwartsglas of keramiek. Door ontglazing hebben ovens met kwartsglas verbrandingsbuizen een aanzienlijk kortere levensduur dan keramische buizen

2.3.3 Terugvinding standaarden

In de validatiestudie werden verschillende PFAS verbindingen geanalyseerd en hun terugvinding werd bepaald. In Tabel 1 is een oplisting gegeven van de geanalyseerde PFAS standaarden.

Tabel 1 Lijst van geanalyseerde PFAS standaarden

	Productnaam	Fomule	Mol Massa [g/mol]	CAS-Nr.
1	Perfluorhexaanzuur (PFHxA)	C ₆ HF ₁₁ O ₂	314,05	307-24-4
2	Perfluorocataanzuur (PFOA)	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414,07	335-67-1
3	Perfluoronaanzuur (PFNA)	C ₉ HF ₁₇ O ₂	464,07	375-95-1
4	Perfluorundecaanzuur (PFUnDA)	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	564,12	4234-23-5
5	Perfluordodecaanzuur (PFDoDA)	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	614,13	307-55-1
6	Perfluortridecaanzuur (PFTrDA)	C ₁₃ HF ₂₅ O ₂	664,14	72629-94-8
7	Perfluorocataansulfonzuur (PFOS)	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	500,12	1763-23-1
8	6:2 Fluortelomersulfonzuur (6:2 FTS)	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	428,17	27619-97-2
9	Perfluor-2-methyl-3-oxahexaanzuur (2-(Heptafluorpropoxy)-2,3,3,3-tetrafluorpropaanzuur) (HFPO-DA)	C ₆ HF ₁₁ O ₃	330,05	13252-13-6
10	6:2 Fluortelomeeralcohol (6:2 FTOH)	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	364,11	647-42-7
11	8:2 Fluortelomeeralcohol (8:2 FTOH)	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	464,12	678-39-7
12	10:2 Fluortelomeeralcohol (10:2 FTOH)	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O	564,14	865-86-1

In Tabel 2 is aangegeven welke concentratie van de PFAS verbinding werd aangemaakt en de terugvindingsgraad voor F. De weergegeven resultaten zijn bekomen op niet aangezuurde PFAS standaarden en wassing met een neutrale nitraatoplossing.

Opmerking: experimenten met aangezuurde oplossingen toonden aan dat het rendement voor F 20-30% lager kan liggen. De resultaten tonen aan dat het type PFAS verbinding een invloed heeft op het bekomen rendement voor AOF.

Tabel 2 Terugvinding fluor van de onderzochte standaarden

	Productnaam	Theoretische concentratie [µg/L]	Terugvinding F in %
1	PFHxA	10,0	107
		200	100
2	PFOA	10,1	95
		201	87
3	PFNA	10,0	96
		200	91
4	PFUnDA	10,0	89
		200	91

	Productnaam	Theoretische concentratie [µg/L]	Terugvinding F in %
5	PFDoDA	10,0	76
		200	82
6	PFTrDA	10,0	53
		200	67
7	PFOS	10,0	88
		200	86
8	6:2 FTS	100	100
9	HFPO-DA	10,0	93
		200	93
10	6:2 FTOH	10,0	54
		201	57
11	8:2 FTOH	10,2	42
		203	45
12	10:2 FTOH	10,1	73
		202	84

Vanuit eigen onderzoek is gekend dat de lagere terugvinding voor PFAS component PFTrDA kan verklaard worden doordat deze component gemakkelijk adsorbeert op glas (recipiënt). De PFAS verbindingen 6:2 FTOH, 8:2 FTOH en 10:2 FTOH zijn polaire componenten en worden onvoldoende geadsorbeerd op de actieve kool.

2.3.4 Interferenties

Interferentie van anorganisch fluoride: in de validatiestudie wordt aangegeven dat een anorganisch fluoride gehalte > 1 mg F/l niet meer uit de actieve kool wordt weggewassen.

Interferentie van totaal organische koolstof (TOC): tijdens de ringtest van de validatie van de DIN standaard werden TOC concentraties van 250 – 350 mg/l in de oplossing gemeten en deze hadden geen invloed op de bepaling van het AOF gehalte.

2.3.5 Blanco waarden voor AOF

Belangrijk bij het bepalen van het AOF gehalte is het onder controle houden van de blanco waarden. Bijgevolg is het aangewezen om de blanco waarde van elke batch commercieel verkrijgbare verpakte actieve koolkolommen te controleren. Bij elke meetreeks moet een blanco controle van het volledige proces worden uitgevoerd.

2.3.6 Houdbaarheid van de monsters

De houdbaarheid van een afvalwater werd onderzocht waarbij een deelmonster werd bewaard enerzijds in een glazen en anderzijds in een PE recipiënt. Deze monsters werden bewaard bij (5 ± 3)°C gedurende 7 weken. Daarnaast werd een PE recipiënt ingevroren en ontdooid op de dag van analyse. Deze analyses toonden aan dat het monster voor minstens 4 weken stabiel is in een glazen en een PE recipiënt. Invriezen en ontdooiden kan tot verhoogde waarden leiden en moet vermeden worden.

2.3.7 Ringtest voor validatie DIN standard

In 2021 is in Duitsland een interlaboratorium ringtest georganiseerd met laboratoria uit België, Duitsland, Japan, Nederland, Spanje, Zwitserland en de Verenigde Staten. Een

verscheidenheid aan instrumenten en andere analytische omstandigheden werden gebruikt die voldeden aan de kwaliteitsparameters gespecificeerd in de DIN methode. In Tabel 3 zijn de performantie data weergegeven voor de bepaling van AOF in diverse monsters.

Tabel 3 Performantie data AOF

Sample	l	n	o %	X $\mu\text{g/l}$	\bar{x} $\mu\text{g/l}$	η %	s_R $\mu\text{g/l}$	$C_{V,R}$ %	s_r $\mu\text{g/l}$	$C_{V,r}$ %
1 Standard I	19	76	9,5	7,90	7,41	93,8	0,708	9,6	0,393	5,3
2 Surface water	19	76	9,5		7,01		0,642	9,2	0,344	4,9
3 Waste water I	15	60	21,1		10,4		2,19	21,0	0,766	7,4
4 Waste water II	19	75	10,7		7,67		0,924	12,0	0,443	5,8
Key										
l number of participating laboratories										
n number of individual test results after outlier rejection										
o percentage of outliers										
X assigned value										
\bar{x} overall mean of results (without outliers)										
η recovery										
s_R reproducibility standard deviation										
$C_{V,R}$ coefficient of variation of reproducibility										
s_r repeatability standard deviation										
$C_{V,r}$ coefficient of variation of repeatability t										
NOTE 1 Neutral samples used for analytics.										
NOTE 2 Samples 3 and 4 contained the same AOF concentrations. Sample 3 was spiked with 20 mg/l fluoride (as sodium fluoride), 2 000 mg/l chloride (as sodium chloride) and 1 mg/l iodide (as sodium iodide).										
NOTE 3 Sample 3 showed an AOF excess of 2,7 $\mu\text{g/l}$ compared to sample 4.										

3 LITERATUUR

Naast de Duitse normmethode DIN 38409-59 en de ISO/WD 18127 die in ontwikkeling is, werd nagegaan of er bijkomende informatie beschikbaar is omtrent de bepaling van AOF met combustion-IC. Hierbij werden de volgende 2 interessante publicaties getraceerd.

3.1 Single Laboratory Validation for the Clean Water Act (Draft Method 1621)

De resultaten van de *Single Laboratory Validation for the Clean Water Act* (Draft Method 1621) over de bepaling van adsorbeerbare organische fluoride (AOF) zijn raadpleegbaar⁴. Het onderzoek had tot doel om een screeningsmethode te valideren voor de bepaling van AOF in waterige monsters. De draft Method 1621 geeft een inschatting van de concentratie van organofluorverbindingen die worden gecapteerd op granulair actieve kool (GAC) en die vervolgens worden gemeten met combustion-IC. De methode, die voornamelijk is ontworpen voor monitoring van afvalwater in kader van handhaving, omvat diverse monstertypes, zoals afvalwater effluenten, influenten en oppervlaktewater. Het onderzoek leverde precisie- en terugvindingsgegevens op voor verschillende waterige matrices. Van de 30 gedopeerde matrixmonsters die werden geanalyseerd, vertoonden er 29 terugvindingspercentages tussen 50 en 150 procent, wat wijst op een accepteerbaar resultaat voor een screeningsmethode. De methode detectielimiet is 2,4 µg F/l, wanneer strikte reinigingsprocedures van het toestel worden uitgevoerd en actieve kool kolommen met lage fluor achtergrondwaarden worden gebruikt.

Voorafgaand aan het bepalen van de adsorptiecapaciteit voor PFAS- en niet-PFAS-verbindingen op de actieve kool kolommen, werden testen uitgevoerd met directe verbranding, dus zonder adsorptie op de actieve kool kolommen, van verschillende individuele standaarden die een reeks koolstofketens van C4 tot C17 omvatten, evenals voor de gemengde PFAS-standaard en de niet-PFAS-gefluoreerde verbindingen om terugvindingsgegevens te bekomen van de verbranding alleen. Slechts twee verbindingen, PFBA en NMeFOSA, hadden terugvindingen onder de 50%, wat te wijten kan zijn aan verlies van het analyt tijdens de verbranding. Terugvindingspercentages voor elke individuele verbinding staan vermeld in Tabel 4.

Tabel 4 Terugvindingspercentages van diverse PFAS verbindingen met directe verbranding en meting met combustion-IC (Bron: referentie 4)

Component	Formule	MW	Mass (ng F ⁻)	% Terugvinding
PFAS				
PFBA	C ₄ H ₇ F ₇ O ₂	214.04	621.4	48.6
4:2FTS	C ₆ H ₄ F ₉ SO ₃ Na	350.13	488.4	103.1
HFPO-DA	C ₆ H ₇ F ₁₁ O ₃	330.05	1266.5	81.3
PFH _x S	C ₆ H ₂ F ₁₃ NO ₂ S	399.13	618.8	87.1
ADONA	C ₇ H ₅ F ₁₂ O ₄ NO ₄	400.05	569.9	96.2
6:2FTS	C ₈ H ₄ F ₁₃ NaO ₃ S	450.15	548.7	108.1
6:2PAP	C ₈ H ₄ F ₁₃ O ₄ PNa	488.05	506.1	92.9
PFOA	C ₈ H ₇ F ₁₅ O ₂	414.07	688.3	88.4
PFOS	C ₈ H ₇ F ₁₇ SO ₃ K	538.22	600.1	108.8
PFOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	499.15	647.1	94.9
NMeFOSA	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	513.17	629.4	47.5

Component	Formule	MW	Mass (ng F)	% Terugvinding
PFAS				
8:2FTS	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SO ₃ Na	550.16	587.1	106.4
NEtFOSA	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S	527.2	612.7	82.0
NMeFOSE	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ NO ₃ S	557.22	579.7	95.7
NMeFOSAA	C ₁₁ H ₆ F ₁₇ NO ₄ S	571.21	565.5	110.9
NEtFOSAA	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S	585.23	551.9	109.3
NEtFOSE	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₇ NO ₃ S	571.25	565.4	96.6
10:2FTS	C ₁₂ H ₄ F ₂₁ SO ₃ Na	650.18	613.7	96.8
PFDoS	C ₁₂ F ₂₅ SO ₃ Na	722.14	657.8	103.6
6:6PFPI	C ₁₂ F ₂₆ O ₂ PNa	724.05	682.3	107.4
6:2diPAP	C ₁₆ H ₈ F ₂₆ O ₄ PNa	812.15	608.3	107.9
8:8PFPI	C ₁₆ F ₃₄ O ₂ PNa	924.08	699.1	103.4
Non-PFAS				
Fipronil	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437.15	751.4	96.1
Fluoxetine	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO-HCl	345.8	1391	84.4
Mixed PFAS				
30 PAR	33 PFAS compounds	various	760.3	92.3

Actieve kool kolommen (Low Fluorine, Analytik-Jena) werden geselecteerd voor het testen van de adsorptiecapaciteit voor de volgende individuele PFAS-verbindingen: PFBA, HFPO-DA, PFHxS, ADONA, 6:2FTS, PFOA, PFOS en PFOSA. De geselecteerde verbindingen hadden koolstofketens variërend van C₄ tot C₈. Elke analyse werd in drievoud uitgevoerd met behulp van 100 ml reagenswater dat was gespiked op ongeveer 6,0 en 19,0 µg F/l. De % terugvindingen en relatieve standaarddeviaties (RSD) voor beide spikingsniveaus (6,0 µg F/l en 19,0 µg F/l) voor de individuele PFAS-verbindingen worden samengevat in Tabel 5.

Tabel 5 Terugvindingspercentages van diverse PFAS verbindingen na adsorptie op actieve kool en metingen met combustion-IC (Bron: referentie ⁴)

Component	Spike Level 1 (~6 µg F/L)				Spike Level 2 (~19 µg F/L)			
	% Terugvinding			RSD (%)	% Terugvinding			RSD (%)
	Rep 1	Rep 2	Rep 3		Rep 1	Rep 2	Rep 3	
PFBA	44.0	57.6	81.5	31.1	74.1	83.1	98.1	14.2
HFPO-DA	77.4	90.4	74.2	10.6	94.6	92.6	95.7	1.7
PFHxS	121.2	118.4	147.6	12.5	106.9	110.0	123.8	7.9
ADONA	234.4	270.6	272.2	8.3	159.6	160.9	155.4	1.8
ADONA*	90.8	88.4	92.8	2.4	127.0	113.9	117.9	5.6
6:2FTS	74.2	72.0	99.4	18.6	129.9	122.1	127.6	3.2
PFOA	167.3	157.1	193.7	10.9	149.2	144.3	139.8	3.3
PFOA*	132.3	143.3	174.8	14.7	125.1	134.8	120.1	5.9
PFOS	66.3	95.9	92.3	19.0	85.7	62.5	78.5	15.7
PFOSA	70.7	51.0	58.9	16.5	49.6	52.9	47.9	5.1

*onafhankelijke duplo meting

De % terugvindingen voor de individuele PFAS-verbindingen varieerden van 44% (PFBA) tot 272% (ADONA). Het gemiddelde % terugvinding over alle verbindingen en spikingsniveaus was echter 113%. De meeste resultaten bevonden zich binnen de range van 50% tot 150%.

Er dient ook opgemerkt te worden dat bij de directe meting (Tabel 4) voor bijv. component PFBA een % terugvinding van 49% wordt bekomen, terwijl via adsorptie op actieve kool (Tabel 5) deze varieert tussen 44 – 82% op concentratieniveau van 6 µg F/l en 74 - 98% op

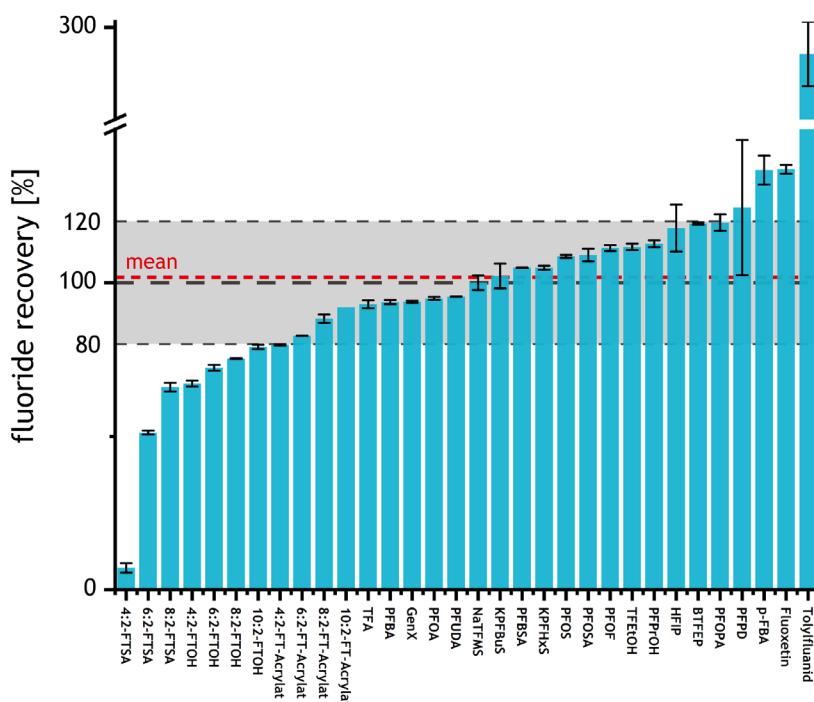
concentratieniveau van 19 µg F/l. De bekomen resultaten zijn dus ook sterk afhankelijk van het concentratieniveau.

3.2 Publicatie van Roesch *et al.*

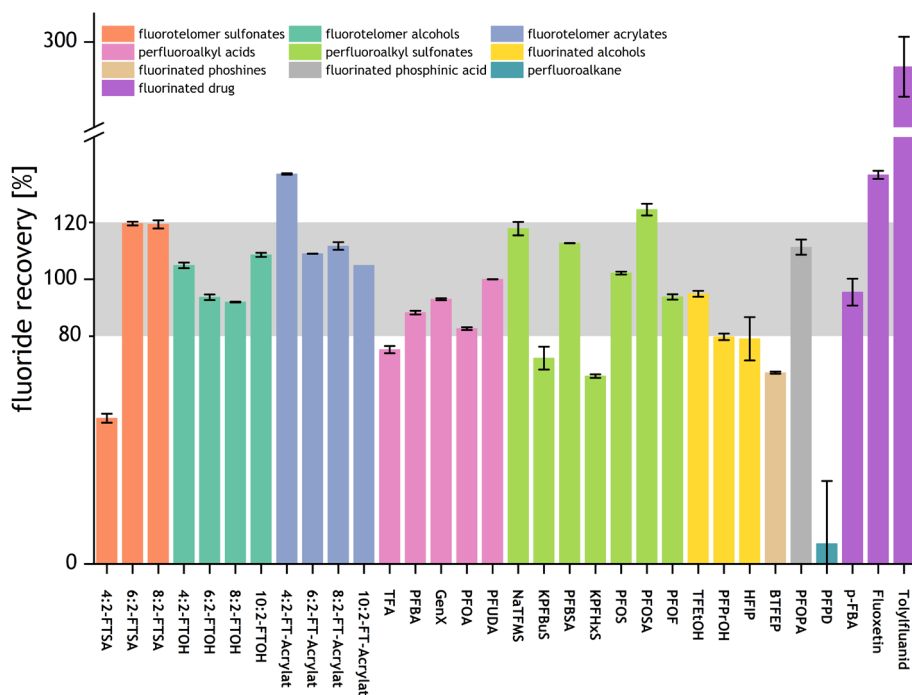
In de publicatie van Roesch *et al.*⁵ werd een evaluatie gemaakt van extractiemethodes voor diverse PFAS verbindingen en werd een vergelijkende studie uitgevoerd van de target en de somparameter (combustion-IC) methodes.

Om een inschatting te krijgen van de terugvinding van de combustion-IC-analyse, werd de terugvinding van geselecteerde PFAS-standaarden bepaald. Hiervoor werden methanol oplossingen van in totaal 32 verschillende PFAS-standaarden bereid (1 mg/l) en individueel verbrand en geanalyseerd door combustion-IC. Alle monsters werden in drievoud bepaald. De gemiddelde resultaten van de terugvinding worden getoond in Figuur 3. De selectie van verbindingen vertegenwoordigt een breed gamma aan korte tot lange keten PFAS met verschillende functionele groepen.

Ter info, bij deze metingen wordt voor de component PFBA een % terugvinding van 88% bekomen.



Figuur 2 % Fluoride terugvinding van PFAS standaardoplossingen in methanol (1 mg/l) met combustion-IC. De foutenmarges zijn de RSD van duplicate injecties (bron: Roesch *et al.*⁵)



Figuur 3 % Fluoride terugvinding van PFAS standaardoplossingen in methanol (1 mg/l) met combustion-IC, gesorteerd per component klasse. De foutenmarges zijn de RSD van duplicate injecties (bron: Roesch et al.⁵)

4 ANALYSE VAN AFVALWATERS

4.1 Analyse van 6 afvalwaters afkomstig van 2 bedrijven

Voor de evaluatie van de AOF bepaling werden 6 industriële afvalwaters door VMM gecollecteerd en aan VITO geleverd voor verdere analyse. Deze monsters werden gecollecteerd op verschillende monsternamenpunten in het industriële proces (zowel vóór als na de actieve kool zuivering) bij 2 bedrijven.

De bepaling van de parameter NPOC werd uitgevoerd met de TOC analyser door katalytische verbranding. De parameter Cl werd bepaald met een testkit en de parameter F werd bepaald met de ion selectieve electrode. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 6. Voornamelijk in de laatste 4 monsters is een hoog Cl gehalte aanwezig.

Tabel 6 Resultaten van NPOC, Cl en F in de 6 afvalwaters

	NPOC	Cl	F
	mg C/l	mg/l	mg/l
220406-0018	61	290	13,2
220406-0019	1,5	400	12,1
220406-0020	75	45000	1,19
220406-0021	80	67000	1,17
220406-0022	3,6	7400	8,18
220406-0023	8,3	16000	8,37

Deze 6 afvalwaters werden geanalyseerd door a1-envirosciences in Duitsland voor de bepaling van AOF. De voorbehandeling (adsorptie op de actieve kool kolom) en de analyses werden uitgevoerd volgens DIN 38409-59:2020-11. Alle metingen werden uitgevoerd met de standaard parameters voor de verbranding en meting met ionenchromatografie (IC). De concentraties van F en TOC hebben geen significante invloed op het uiteindelijk gemeten AOF gehalte. Dit kan afgeleid worden uit het feit dat ofwel de concentratie reeds laag was, ofwel metingen in verschillende verdunningen resulteerden in vergelijkbare resultaten, ofwel het monster sterk diende verdund te worden voorafgaandelijk aan de analyse waardoor de interferentie verwaarloosbaar was.

Bij de aanrijking werd 100 ml monster op de actieve kool kolommen (2 in serie) gebracht aan een snelheid van 3 ml/min en gewassen met 25 ml 0,01 M NaNO₃ oplossing. Per monster werd de inhoud van de 2 actieve kool kolommen (in serie) in 1 keramisch schuifje gebracht. De verbranding werd uitgevoerd bij 1000°C gebruikmakend van een keramische buis. Het absorbans is H₂O en het absorbans volume is 3 ml. Voor de IC meting werd 50 µl geïnjecteerd. Het kalibratiegebied is van 0 – 1 ppm. De IC meting duurt 18 minuten. Omdat enkel F wordt gemeten, wordt nadat F van de IC kolom is gekomen een KOH gradient toegepast om hoog gehalte aan sulfaat te verwijderen.

De monsters werden minimaal in duplo gemeten en in verschillende verdunningen.

De bekomen resultaten voor de monsters 220406-0018 en -0019 zijn weergegeven in Tabel 7 en deze van de monsters 220406-0020 tem -0023 in Tabel 8. Alle resultaten bevatten het volledige analysetraject i.e. adsorptie op actieve kool, verbranding en meting met IC.

De bekomen resultaten tonen aan dat de metingen reproduceerbaar kunnen uitgevoerd worden. Het inzetten van verschillende verdunningen laat toe om te controleren of er geen doorbraak is van fluorverbindingen die normaal op de actieve kool zouden adsorberen.

Tabel 7 AOF resultaten van monsters 220406-0018 en -0019

Sample 0018	AOF (µg/l)	Sample 0019	AOF (µg/l)
Dilution 1:20 A	704	original A	12,8
Dilution 1:20 B	644	original A	13,2
Dilution 1:20 B	619	original B	15,5
Dilution 1:20 B	618	original B	14,7
Dilution 1:50 A	702	Dilution 1:1 A	14,8
Dilution 1:50 A	709	Dilution 1:1 A	12,5
Dilution 1:50 A	642		
Gemidd	663	Gemidd	13,9
%RSD	6,2	%RSD	8,9

Tabel 8 AOF resultaten van monsters 220406-0020, -0021, -0022 en -0023

Sample 0020	AOF (µg/l)	Sample 0021	AOF (µg/l)
Dilution 1:500 A	23000	Dilution 1:500 A	51900
Dilution 1:500 A	23600	Dilution 1:500 A	49900
Dilution 1:500 B	22850	Dilution 1:500 A	47400
Dilution 1:500 B	23100		
Dilution 1:1000 A	24000	Dilution 1:1000 A	50600
Dilution 1:1000 A	24500	Dilution 1:1000 B	47400
		Dilution 1:5000 B	48400
Gemidd	23508	Gemidd	49267
%RSD	2,8	%RSD	3,7

Sample 0022	AOF (µg/l)	Sample 0023	AOF (µg/l)
Dilution 1:50 A	49,5	Dilution 1:10 B	73,7
Dilution 1:50 B	48,3	Dilution 1:10 B	71,4
Dilution 1:50 B	49,6	Dilution 1:10 A	69,4
Dilution 1:50 B	51,7	Dilution 1:10 A	68,1
original B	52,8	Dilution 1:20 A	67,8
original B	54,5	Dilution 1:20 A	66,4
		original A	70,0
Gemidd	51,1	original A	69,6
%RSD	4,6	Gemidd	69,6
		%RSD	3,3

Volgende bevindingen werden door de leverancier meegegeven bij de uitvoering van deze analyses.

Het volledige analysetraject omvat verschillende stappen (adsorptie op actieve kool, verbranding, meting met IC) en het is wenselijk dat de verschillende stappen door eenzelfde analyst worden uitgevoerd. Het beschreven proces moet exact gevolgd worden om vergelijkbare resultaten te bekomen. Het meten van verschillende verdunningen en duplo's is noodzakelijk.

Het is belangrijk om mogelijke contaminatiebronnen van fluor te vermijden bijv. type gebruikte handschoenen (nitril handschoenen zijn geschikt), behandelde laboassen.

Bij aanwezigheid van zwevend stof wordt het monster geroerd tijdens het nemen van de testportie. De 6 geanalyseerde monsters bevatten geen zichtbaar aanwezige deeltjes.

Bij de adsorptie op de actieve kool kolommen wordt anorganisch fluoride weggewassen met een oplossing van NaNO_3 . Het gebruik van een aangezuurde NaNO_3 is niet weerhouden omdat carbide zich kan binden met F en dit moeilijk te verwijderen is.

Het beschreven proces moet exact gevolgd worden om vergelijkbare resultaten te bekomen. Bijv. wijzigingen in het wasvolume met 0,01M NaNO_3 oplossing kan een verschil in resultaat geven. Reeds uitgevoerde testen hebben aangetoond dat 25 ml 0,01M NaNO_3 toelaat om typisch 10 mg/kg F (anorganisch) weg te wassen. Indien het anorganische fluoride onvoldoende wordt weggewassen, resulteert dit in een positieve bias van het AOF gehalte. Hoge gehalten van DOC (dissolved organic carbon) verhinderen de adsorptie van F aan actieve kool, de mate van interferentie is afhankelijk van het type gebruikte actieve kool.

De beladen actieve kool (2 x 50 mg) werd in 1 keramisch schuitje gebracht en simultaan verbrand. Het verbrandingsproces duurt \pm 7 minuten. Voor F metingen wordt H_2O geaddeerd aan de zuurstof stroom om verliezen van F tegen te gaan. De absorptie unit bevat H_2O (3 ml) en met een vloeistof sensor wordt deze tot een bepaald niveau (10 ml) gebracht.

De combustion-IC is zo geprogrammeerd dat de verbranding pas start als de ionchromatograaf na verbranding klaar is om onmiddellijk te kunnen meten.

Op het einde van het verbrandingsproces is er een switch tussen zuurstof en argon om het schuitje te reinigen na verbranding. Bijgevolg moet het schuitje niet off-line gereinigd worden bij hergebruik.

4.2 Analyse van 12 afvalwaters afkomstig van diverse bedrijven

In een tweede fase werden bij verschillende bedrijven door VMM afvalwaters gecollecteerd. De geselecteerde bedrijven omvatten diverse industriële sectoren. De analyseresultaten werden als basis gebruikt voor selectie van monsters voor de proefronde met de erkende laboratoria.

De monsters werden bezorgd aan een extern laboratorium voor bepaling van chloriden, TOC en het AOF gehalte. Het gehalte aan chloride werd bepaald met IC volgens EN ISO 10304-1:2009-07 en het TOC gehalte met de TOC analyser volgens EN 1484:2019. De AOF metingen werden uitgevoerd conform DIN 38409-59.

Er werden geen specifieke opmerkingen gegeven bij de uitgevoerde metingen. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 9.

Tabel 9 Resultaten van de 12 bedrijfsafvalwaters

Monstercode	Chloride mg/l	TOC mg C/l	AOF µg F/l	Verdunning	BG AOF µg F/l	Bedrijfssector
220927-0008	471	13	2,1	1	2	Vervaardiging van geraffineerde aardolieproducten
220927-0009	4340	67	6,4	2	4	overslagcentrum afvalstoffen
220927-0010	117	9,9	11	2	4	RWZI
220927-0011	1860	5,5	< BG	1	2	Vervaardiging van producten van vlees of van vlees van gevogelte
220927-0012	1480	13	< BG	1	2	technisch en industrieel textiel
220927-0013	1960	41	< BG	1	2	textielveredeling
220927-0014	3230	5,5	< BG	1	2	tank cleaning en afvalverwerking
220927-0015	71,4	7,9	< BG	1	2	RWZI
220927-0016	475	11	2,4	1	2	RWZI
220927-0017	3150	35	28	5	10	afvalstoffenverwerking
220927-0018	3050	52	38	5	10	afvalstoffenverwerking
220927-0019	260	12	< BG	1	2	textiel

BG: bepalingsgrens – RWZI: rioolwaterzuiveringsinstallatie

5 TARGET PFAS ANALYSE VERSUS AOF METING

5.1 Target PFAS analyse van 6 afvalwaters

De 6 industriële bedrijfsafvalwaters (zie §4.1) waarvan het AOF gehalte werd bepaald, werden eveneens geanalyseerd met LC-MS/MS voor het bepalen van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) volgens WAC/IV/A/025 (target analyse).

De stalen werden in verschillende verdunningen gemeten (onverdund, 50x, 100x 1000x verdund). Na verdunning werd een opzuivering met SPE (wax) uitgevoerd om vervolgens de PFAS componenten te bepalen met LC-MS/MS.

In bijlage 1 zijn voor de 6 afvalwaters de AOF resultaten en de resultaten van alle (55) gemeten PFAS componenten weergegeven. Deze lijst bevat minstens de PFAS componenten die volgens WAC moeten gemeten worden. In Tabel 10 zijn de AOF resultaten en de PFAS resultaten weergegeven van geselecteerde componenten waarvan bij minstens 1 monster een meetwaarde van > 2 µg F/l werd gerapporteerd. Alle target analyse resultaten zijn gecorrigeerd met de interne standaard zoals beschreven in WAC/IV/A/025 en werden uitgedrukt in µg F/l. De resultaten aangeduid in het rood zijn de PFAS componenten die hoofdzakelijk in het betreffende monster worden gedetecteerd. Met uitzondering van PFPrS zijn al deze PFAS componenten opgenomen in WAC lijst als te kwantificeren componenten (versie dec 2022).

Tabel 10 AOF resultaten en PFAS resultaten van geselecteerde componenten van 6 afvalwaters

Vito-ID		220406-0018	220406-0019	220406-0020	220406-0021	220406-0022	220406-0023
AOF gehalte met Combustion-IC cfr DIN 38409-59	µg F/l	663	13,9	23510	49270	51,1	69,5
sum of Total Perfluoroalkyl substances (PFASs)	SPFASs µg F/L	1055	614	21539	50827	62,9	28,5
PFBA	µg F/L	30,4	39,8	19263	48468	60,9	18,0
PFPeA	µg F/L	2,7	2,8	790,0	88,0	0,3	0,4
PFHxA	µg F/L	5,3	5,7	360,0	14,0	0,3	0,3
PFHpA	µg F/L	2,3	2,4	30,0	1,0	0,0	0,1
L-PFOA	µg F/L	15,8	17,9	54,0	7,6	0,1	0,7
T-PFOA	µg F/L	17,9	20,0	67,0	8,2	0,1	0,8
PFPrS*	µg F/L	0,9	0,9	130	11	0,1	0,1
PFBS	µg F/L	20,5	22,8	830	2200	0,6	1,4
PFPeS	µg F/L	1,1	1,0	8,0	0,4	0,0	0,0
L-PFHxS	µg F/L	16,7	19,1	23,0	0,7	0,0	0,1
T-PFHxS	µg F/L	21,0	24,1	26,0	0,9	0,0	0,1
L-PFOS	µg F/L	77,5	57,5	2,6	5,4	0,0	0,1
T-PFOS	µg F/L	129	103	9,4	17,0	0,1	0,3
PFBSA	µg F/L	206	97,2	2,6	1,8	0,0	0,0
MePFBSA	µg F/L	8,2	50,2	0,0	0,0	0,0	0,0
MePFBSAA	µg F/L	599	230	20,0	1,5	0,0	0,1
PFHxSA	µg F/L	7,4	9,9	0,5	1,1	<2	0,0
HFPO-DA	µg F/L	0,1	0,1	0,8	11,0	0,3	6,1

*PFPrS: niet opgenomen in de WAC lijst

Uit de bekomen resultaten valt af te leiden dat beide methodieken (AOF en target analyse) complementair zijn aan elkaar. De resultaten van beide technieken kunnen enerzijds in overeenstemming zijn of anderzijds kan het AOF gehalte hoger/lager liggen dan de som van de PFAS componenten bij de target analyse.

Bespreking monsters 220406-0018 en -0019

Voor deze monsters is het AOF gehalte lager dan de som van de totale PFAS componenten, wat niet te verwachten valt. Echter in deze monsters zit hoofdzakelijk MePFBSAA en PFBSA en deze polaire verbindingen (korte keten) worden onvoldoende geadsorbeerd op de actieve kool. Bij de PFAS bepaling werd het resultaat bekomen na verdunning en opzuivering via SPE(wax) en treden er minder verliezen op.

Bovendien werd bij de targeted analyses gecorrigeerd met een interne standaard. Afhankelijk van component varieerde deze correctiefactor ongeveer tussen 1.1 en 5. Voor PFBSA en MePFBSAA was voor het 1^{ste} monster de correctiefactor 5 en voor het 2^{de} monster was de correctiefactor 2. Voor beide componenten werd 13C-PFOSA als interne standaard gebruikt.

Bij deze monsters zal het AOF gehalte een onderschatting zijn omdat de adsorptie op actieve kool niet geschikt is om alle polaire componenten te adsorberen.

Bespreking monsters 220406-0020 en -0021

Deze 2 monsters hebben een zeer hoog AOF gehalte en komen in grootte mate overeen met de som van de totale PFAS componenten. De samenstelling van deze monsters bestaat hoofdzakelijk uit PFBA, PFPeA, PFHxA (perfluoralkaanzuren) en PFBS (perfluor-n-butaansulfonzuur).

Omdat vergelijkbare resultaten worden bekomen tussen de 2 technieken kan aangenomen worden dat dezelfde componenten worden bepaald. Bij de target analyse worden de bovenstaande PFAS componenten gekwantificeerd en bij de AOF bepaling worden deze componenten geadsorbeerd op de actieve kool.

Bespreking monsters 220406-0022 en -0023

Deze 2 monsters hebben een andere samenstelling dan de voorgaande monsters en bestaan hoofdzakelijk uit PFBA (perfluor-n-butaanzuur) en een fractie HFPO-DA (perfluor-2-propoxypropaanzuur).

In het laatste monster (220406-0023) ligt het AOF gehalte hoger dan de som van de PFAS componenten. Dit geeft aan dat er andere organo-F verbindingen aanwezig zijn dan de 55 PFAS componenten die bij deze target analyses gekwantificeerd werden.

Met de AOF bepaling kan afgeleid worden in welke mate andere organo-F dan deze bepaald met de target analyse aanwezig kunnen zijn in het geanalyseerde monster.

5.2 Besluit

De analyses van de diverse monsters toont duidelijk de complementariteit van de 2 analysetechnieken: screening via AOF meting en een kwantitatieve bepaling van de PFAS componenten met LC-MS/MS (target analyse).

De AOF bepaling laat toe om een snelle screening uit te voeren om een idee te krijgen van het te verwachte gehalte. Een aansluitende target analyse zal kunnen bepalen welke PFAS componenten er effectief aanwezig zullen zijn. Idealiter zijn de analyseresultaten van beide technieken in overeenstemming en zal de target analyse bijkomende info over de samenstelling verstrekken, aanvullend aan de eerste screening via de AOF bepaling.

Een lagere AOF waarde t.o.v. de PFAS resultaten met target analyse duidt er op dat niet alle PFAS componenten worden gecapteerd op de actieve kool. Voornamelijk bij de polaire korte keten PFAS componenten (zoals MePFBSAA en PFBSA) treden er verliezen op omdat deze onvoldoende worden gecapteerd. Bij de target analyse daarentegen worden deze PFAS componenten wel gemeten.

Een hogere AOF waarde t.o.v. de PFAS resultaten met target analyse duidt er op dat er andere organo-F verbindingen aanwezig zijn dan deze die bij de target analyses gekwantificeerd werden. Met de AOF bepaling kan afgeleid worden in welke mate andere organo-F aanwezig kunnen zijn in het geanalyseerde monster.

De terugvindingsgraad van de verschillende PFAS componenten bij de AOF bepaling is nog niet beschikbaar voor alle componenten. In Tabel 2 is een oplijsting gegeven van een aantal componenten met hun terugvindingsgraad. Deze varieert tussen 42% (voor bijv. 8:2 FTOH) en 107% (voor bijv. PFHxA), afhankelijk van de component. Er moet nog meer inzicht/expertise opgebouwd worden om een beeld te krijgen welke componenten wel/niet adsorberen op de actieve kool.

Uit de preliminaire vergelijkende metingen (AOF versus target analyse) kan afgeleid worden dat de polaire verbindingen (korte keten) MePFBSAA en PFBSA onvoldoende geadsorbeerd worden op de actieve kool, terwijl componenten zoals PFBA, PFPeA, PFHxA (perfluoralkaanzuren) en PFBS (perfluor-n-butaansulfonzuur) resulteren in hogere terugvindingsgraden.

6 PROEFRONDE VOOR DE BEPALING VAN AOF (2022)

6.1 Organisatie van de proefronde

Tijdens de werkgroepvergadering Water van 5 mei en 20 oktober 2022 werd aan de erkende laboratoria gevraagd voor deelname aan een proefronde voor de bepaling van AOF in afvalwater. Er werd een positief antwoord ontvangen van 2 laboratoria.

Voor de proefronde werden 5 monsters aangemaakt waarvan de richtgevende samenstelling is beschreven in Tabel 11.

Tabel 11 Richtgevende samenstelling van de ringtestmonsters

Code	Oorsprong	Beschrijving	AOF µg/l	chloride mg/l	TOC mg/l	F mg/l
2022/AOF-CIC/M1	220927-0009	bedrijfsafvalwater	6,4	4340	67	-
2022/AOF-CIC/M2	220927-0017	bedrijfsafvalwater	28	3150	35	-
2022/AOF-CIC/M3	Standaard	enkel L-PFOA	13,8	-	-	0
2022/AOF-CIC/M4	Standaard	enkel L-PFOA + F interferent	13,8	-	-	20
2022/AOF-CIC/M5	220406-0019	bedrijfsafvalwater	13,9	400	1,5	12,1

*PFOA Perfluorooctaanzuur; (CAS nr 335-67-1) '-': geen analyseresultaten

De monsters werden aangeleverd in plastic potten van 500 ml er werd geen conservering uitgevoerd.

De volgende parameters moesten bepaald worden:

- NPOC in mg/l enkelvoud
- Cl in mg/l enkelvoud
- F in mg/l enkelvoud
- AOF in µg/l duplo

Voor de proefronde werd de draft ISO standard ter beschikking gesteld aan de deelnemende laboratoria: ISO/WD 18127:2022(E) Water quality — *Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) — Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (versie 2022-06-08)*.

Voor deze proefronde werd enkel de bepaling van AOF gevraagd met toepassing van de kolommethode. De ISO methode zal later gebruikt worden als basis voor een WAC methode.

De monsters werden verdeeld aan de 2 deelnemende laboratoria op 17 november 2022 met rapportering tegen 16 december 2022.

6.2 Resultaten van de proefronde

6.2.1 Resultaten van de algemene parameters

De resultaten van de parameters NPOC, Cl en F zijn weergegeven in Tabel 12. De bekomen resultaten voor deze parameters zijn in onderlinge overeenstemming en liggen in lijn met de te verwachten resultaten.

Tabel 12 Resultaten van NPOC, Cl en F van de deelnemende laboratoria

NPOC (in mg C/l)	LAB 1	LAB 2	Gemidd.	stdev	%RSD
2022/AOF-CIC/M1	47,8	61	54,4	9,3	17
2022/AOF-CIC/M2	28,6	36	32,3	5,2	16
2022/AOF-CIC/M3	529	620	575	64	11
2022/AOF-CIC/M4	546	640	593	66	11
2022/AOF-CIC/M5	<1	<2			
Cl (in mg/l)	LAB 1	LAB 2	Gemidd.	stdev	%RSD
2022/AOF-CIC/M1	4480	4200	4340	198	4,6
2022/AOF-CIC/M2	3040	2900	2970	99	3,3
2022/AOF-CIC/M3	<0,5	0,27			
2022/AOF-CIC/M4	<0,5	<0,1			
2022/AOF-CIC/M5	410	400	405	7,1	1,7
Fluoride (in mg/l)	LAB 1	LAB 2	Gemidd.	stdev	%RSD
2022/AOF-CIC/M1	1,08	1,0	1,04	0,06	5,4
2022/AOF-CIC/M2	2,93	2,9	2,92	0,02	0,7
2022/AOF-CIC/M3	<0,1	<0,05			
2022/AOF-CIC/M4	20,6	20	20,3	0,42	2,1
2022/AOF-CIC/M5	13	12	12,5	0,71	5,7

6.2.2 AOF resultaten van LAB 1 met de kolommethode cfr ISO/WD 18127:2022(E)

De metingen door LAB 1 werden uitgevoerd met een combustion-IC unit in online mode. Voor de adsorptie van de fluorverbindingen aan de actieve kool werd een systeem gebruikt waarbij een automatische aanrijking van 28 monsters kan uitgevoerd worden, gebruikmakend van commercieel beschikbare gepakte actieve kool kolommen. Als absorptie oplossing werd ultrapuur water gebruikt. Methode blanco is gelegen tussen 0 - 0,7 µg/l.

In Tabel 13 zijn de duplo resultaten weergegeven van LAB 1. Alle monsters werden onverdund gemeten met uitzondering van monster M4 (2x en 3x verdund) en M5 (onverdund en 2x verdund). De %RSD van de duplo analyse werd berekend en de % terugvinding t.o.v. de verwachte waarde. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de verwachte waarde voor monsters M1, M2 en M5 het resultaat is van een analyse door een extern laboratorium met ervaring in deze analyses. Monsters M3 en M4 zijn standaardoplossingen waarbij aan monster M4 een F interferent werd toegevoegd.

Tabel 13 AOF resultaten van LAB 1 (met kolommethode)

		Verwachte waarde µg/l	LAB 1 AOF in µg/l	% RSD	% terugvinding tov verwachte waarde
2022/AOF-CIC/M1	result 1	6,4	5,8	4,71	90,6
	result 2		6,2		96,9
2022/AOF-CIC/M2	result 1	28	18,3	1,53	65,4
	result 2		18,7		66,8
2022/AOF-CIC/M3	result 1	13,8	14,4	3,01	104,3
	result 2		13,8		100,0
2022/AOF-CIC/M4	result 1	13,8	15,4	7,24	111,6
	result 2		13,9		100,7
2022/AOF-CIC/M5	result 1	13,9	15,6	0,90	112,2
	result 2		15,8		113,7

Italic: meetresultaat van 1 labo

Op basis van de bekomen resultaten kan men afleiden dat de analyses door LAB 1 reproduceerbaar zijn en in overeenstemming zijn met de te verwachten waarden. Enkel voor monster M2 is de % terugvinding meer afwijkend, maar dit kan mogelijk toegeschreven worden aan meting op een verschillend tijdstip (oktober vs december).

In de ISO/WD 18127:2022 normmethode staat vermeld dat bij uitvoeren van duplo analyses en bij een concentratie < 20 µg AOF/l de maximale afwijking < 2 µg/l moet zijn. Voor alle monsters wordt aan deze vereiste voldaan.

6.2.3 AOF resultaten van LAB 2 met de schudmethode cfr ISO/WD 18127:2022(E) – Annex E

Bij rapportering van de resultaten werd daar LAB 2 aangegeven dat ze verkeerdelijk de schudmethode hadden toegepast ipv de voorgeschreven kolommethode voor adsorptie van de fluorverbindingen aan de actieve kool. De metingen door LAB 2 werden uitgevoerd met een combustion unit en een IC meting in offline mode. Als absorptie oplossing werd H₂O₂+ultrapuur water gebruikt. Methode blanco is 1,2 µg/l.

In Annex E (informatief) van de ISO/WD 18127 methode is de schudtest beschreven met volgende verduidelijking in het toepassingsgebied: "Er kan niet van worden uitgegaan dat de resultaten volgens de schudtest vergelijkbaar zijn met die van de kolommethode beschreven in het normatieve deel."

Deze verduidelijking wordt ook bevestigd bij verwerking van de resultaten van LAB 2, zoals weergegeven in Tabel 14. De monsters M1 en M2 werden onverdund geanalyseerd, terwijl de monsters M3, M4 en M5 2x verdund werden voor deze analyse. De %RSD van de duplo analyse werd berekend en de % terugvinding t.o.v. de verwachte waarde. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de verwachte waarde voor monsters M1, M2 en M5 het resultaat is van een analyse door een extern laboratorium met ervaring in deze analyses. Monsters M3 en M4 zijn standaardoplossingen waarbij aan monster M4 een F interferent werd toegevoegd.

Tabel 14 AOF resultaten van LAB 2 (met schudmethode)

		Verwachte waarde µg/l	LAB 2 AOF in µg/l	% RSD	% terugvinding tov verwachte waarde
2022/AOF-CIC/M1	result 1	6,4	5,0	6,83	74,4
	result 2		4,5		
2022/AOF-CIC/M2	result 1	28	108	1,55	380
	result 2		105		
2022/AOF-CIC/M3	result 1	13,8	19,2	8,59	131
	result 2		17,0		
2022/AOF-CIC/M4	result 1	13,8	18,2	4,41	128
	result 2		17,1		
2022/AOF-CIC/M5	result 1	13,9	53,2	39,4	300
	result 2		30,0		

Italic: meetresultaat van 1 labo

Op basis van de bekomen resultaten van LAB 2 kan men besluiten dat de AOF bepaling een operationeel gedefinieerde methode is en dat het noodzakelijk is om dezelfde procedure toe te passen voor het bekomen van vergelijkbare resultaten. De kolommethode wordt voor de AOF bepaling als internationale referentiemethode weerhouden.

6.3 Besluit proefronde

Aan deze proefronde werd deelgenomen door 2 laboratoria. Laboratoria 1 heeft de opwerking uitgevoerd met de kolommethode zoals beschreven in ISO/WD 18127:2022(E) en laboratoria 2 heeft deze uitgevoerd met de schudmethode zoals beschreven in Annex E van dezelfde normmethode. Zoals aangegeven in de normmethode kan dit leiden tot verschillende resultaten en dit wordt met de bekomen resultaten bevestigd.

De opwerking via de kolommethode is de voorkeursmethode en deze wordt voor de routinemetingen weerhouden. Bij toepassing van deze methode kunnen reproduceerbare resultaten worden bekomen.

Voor de bepaling van AOF in waterige monsters werd een nieuwe WAC methode (versie juni 2023) uitgeschreven: WAC/IV/B/013 [Bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor \(AOF\) gehalte met combustion-ionchromatografie](#). Deze procedure beschrijft de bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor (AOF) gehalte met combustion - ionchromatografie (C-IC) in water, bijv. in grondwater, oppervlaktewater, drinkwater, afvalwater. De methode zoals beschreven in ISO/WD 18127:2022 is van toepassing waarbij enkel de kolommethode werd weerhouden.

7 PROEFRONDE VOOR DE BEPALING VAN AOF (2023)

7.1 Organisatie van de proefronde

Tijdens de werkgroepvergadering Water van 1 juni 2023 werd aan de erkende laboratoria gevraagd voor deelname aan een proefronde voor de bepaling van AOF in afvalwater. Er werd een positief antwoord ontvangen van 4 laboratoria.

Voor de proefronde werden 5 monsters aangemaakt waarvan de matrix/samenstelling is beschreven in Tabel 15.

Tabel 15 Samenstelling van de ringtestmonsters

Code	Oorsprong	Beschrijving
2023/AOF-CIC/M1	Afvalwater	Bedrijfsafvalwater
2023/AOF-CIC/M2	Afvalwater	Bedrijfsafvalwater
2023/AOF-CIC/M3	Grondwater	Grondwater
2023/AOF-CIC/M4	Standaard	Spike van PFNA, perfluor-n-nonaanzuur (CAS nr 375-95-1)
2023/AOF-CIC/M5	Standaard	Spike van PFHxSA, perfluor-n-hexaansulfonamide (CAS nr 41997-13-1)

De ringtestmonsters 2023/AOF-CIC/M1+M2+M3 werden niet gespiket, de waterige oplossingen werden verdeeld over de individuele recipiënten.

De ringtestmonsters 2023/AOF-CIC/M4+M5 werden gespiket met de betreffende standaard, waarbij de PFAS component per pot werd geaddedeerd.

De monsters werden aangeleverd in plastic potten (PP) van 500 ml er werd geen conservering uitgevoerd.

De volgende parameters moesten bepaald worden:

- NPOC in mg/l enkelvoud
- Cl in mg/l enkelvoud
- F in mg/l enkelvoud
- AOF in µg/l duplo

Voor de proefronde werd verwezen naar de draft ISO standard ISO/WD 18127:2022(E) Water quality — *Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) — Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (versie 2022-06-08)*, welke is opgenomen in WAC/IV/B/013.

Voor deze proefronde werd de bepaling van AOF gevraagd met toepassing van de kolommethode.

De monsters werden verdeeld aan de deelnemende laboratoria op 18 oktober 2023 met rapportering tegen 15 november 2023.

7.2 Resultaten van de proefronde

Van 3 laboratoria werden resultaten ontvangen. Het 4^{de} laboratoria was niet in de mogelijkheid om de analyses uit te voeren omwille van technische problemen.

Bijkomend werden nog resultaten bekomen van een extern laboratorium met ervaring in AOF analyses. Het resultaat van dit laboratorium werd voor de verschillende monsters weerhouden als 'verwachte waarde'.

7.2.1 Resultaten van de algemene parameters

De resultaten van de parameters NPOC, Cl en F zijn weergegeven in Tabel 16. De bekomen resultaten voor deze parameters zijn in onderlinge overeenstemming.

Enkel voor de F bepaling in monster 2023/AOF-CIC/M2 is een grote spreiding vastgesteld. Bij LAB 1 wordt een hogere meetwaarde en bij LAB 3 wordt een hogere rapporteergrens vastgesteld. Er zijn geen gegevens beschikbaar over de toegepaste analysemethode en de gebruikte verdunning om een gedetailleerde evaluatie te maken. In ISO/WD 18127:2022 wordt aangegeven dat fluoride concentraties van ± 1 mg/l significant kunnen bijdragen aan het AOF resultaat, bijgevolg is het wenselijk dat dit gehalte meetbaar is.

Op basis van gegevens uit het vooronderzoek wordt voor monster 2023/AOF-CIC/M2 een gehalte tussen 3 – 5 mg F/l verwacht.

Tabel 16 Resultaten van NPOC, Cl en F van de deelnemende laboratoria

NPOC (in mg C/l)	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB _{ext}	Gemidd.	stdev	%RSD
2023/AOF-CIC/M1	108	86	106	-	100	12	12
2023/AOF-CIC/M2	101	90	99,1	-	97	5,9	6,1
2023/AOF-CIC/M3	89,2	76	87,7	-	84	7,2	8,6
2023/AOF-CIC/M4	1160	1100	1200	-	1150	50	4,4
2023/AOF-CIC/M5	334	270	320	-	308	34	11
Cl (in mg/l)	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB _{ext}	Gemidd.	stdev	%RSD
2023/AOF-CIC/M1	52	56	56,4	-	55	2,4	4,4
2023/AOF-CIC/M2	4910	4800	5500	-	5070	376	7,4
2023/AOF-CIC/M3	< 15 (10.6)	12	9,36	-	<		
2023/AOF-CIC/M4	< 7,5 (3,75)	< 0,50	< 0.10	-	<		
2023/AOF-CIC/M5	< 7,5 (3,75)	< 0,50	< 0.10	-	<		
Fluoride (in mg/l)	LAB 1	LAB 2	LAB 3	LAB _{ext}	Gemidd.	stdev	%RSD
2023/AOF-CIC/M1	1,21	1,4	1,38	1,31	1,33	0,09	6,5
2023/AOF-CIC/M2	9,39	3,4	< 5,0	3,7	5,50	3,4	61
2023/AOF-CIC/M3	0,16	0,19	0,228	< 0,025	0,19	0,03	12
2023/AOF-CIC/M4	< 0,05 (0,025)	< 0,10	< 0,050	< 0,025	<		
2023/AOF-CIC/M5	< 0,05 (0,025)	< 0,10	< 0,050	< 0,025	<		

7.2.2 AOF resultaten van de proefronde

Alle AOF resultaten werden bekomen na opwerking via de kolommethode. Door LAB 3 werd aangegeven dat met het gebruikte systeem de doorloopsnelheid van 3 ml/min niet constant kan worden vastgehouden, waardoor de doorloopsnelheid soms langzamer is dan 3 ml/min.

De metingen door LAB 1 werden uitgevoerd met een combustion-IC unit in online mode. Voor de adsorptie van de fluorverbindingen aan de actieve kool werd een systeem gebruikt waarbij een automatische aanrijking van 28 monsters kan uitgevoerd worden, gebruikmakend van commercieel beschikbare gepakte actieve kool kolommen (Envirosiences activated carbon prepacked columns). Als absorptie oplossing werd ultra puur water gebruikt.

Methode blanco is 2,16 µg/l.

De metingen door LAB 2 werden uitgevoerd met een combustion-IC unit in online mode. Voor de adsorptie van de fluorverbindingen aan de actieve kool werd een systeem gebruikt

waarbij een automatische aanrijking van 28 monsters kan uitgevoerd worden, gebruikmakend van commercieel beschikbare gepakte actieve kool kolommen (Envirosciences activated carbon prepacked columns). Als absorptie oplossing werd ultra puur water gebruikt.

Methode blanco is gelegen tussen 0 - 0,8 µg/l.

De metingen door LAB 3 werden uitgevoerd met een combustion-IC unit in offline mode. Voor de adsorptie van de fluorverbindingen aan de actieve kool werd een systeem gebruikt waarbij simultaan 3 monsters kunnen opgewerkt worden, gebruikmakend van commercieel beschikbare gepakte actieve kool kolommen (LabKings). Als absorptie oplossing werd 2 mM natriumcarbonaat in ultra puur water gebruikt.

Methode blanco is 2,5 µg/l.

Zowel door LAB 1 als LAB 3 werd aangegeven dat de methodevalidatie nog lopende is. Bijgevolg zijn de rapporteergrenzen nog niet volledig bepaald.

Een methode blanco van ± 1 µg/l moet haalbaar zijn. Zowel bij LAB 1 en LAB 3 liggen deze op een hoger niveau van 2 – 2,5 µg/l, wat te hoog is voor het behalen van een rapportagegrens van 2 µg AOF/l, uitgedrukt als F.

De AOF resultaten van monster 2023/AOF/CIC/M1 (afvalwater) zijn weergegeven in Tabel 17. Alle laboratoria bekomen een resultaat < rapporteer- of bepalingsgrens.

Tabel 17 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M1

	Meting 1 µg/l	Meting 2 µg/l	Verdunning Meting 1	Verdunning Meting 2
LAB 1	< BG	< BG	1	1
LAB 2	< 2,0	< 2,0	1	1
LAB 3	< 2,0	< 2,0	2	2
LAB 4	< 1,0		1	

De AOF resultaten van monster 2023/AOF/CIC/M2 (afvalwater) zijn weergegeven in Tabel 18. De terugvinding van elke meetwaarde werd berekend t.o.v. de 'verwachte waarde' (= resultaat LAB_{ext}). Daarnaast werd cfr ISO/WD 18127:2022 afgetoetst of de spreiding van de duplo meting < 10% of < 2 µg/l bij concentraties < 20 µg/l.

Enkel LAB 3 voldoet aan de voorgeschreven criteria, met een spreiding op de duplo metingen < 10% en resultaten in overeenstemming met de 'verwachte waarde' (terugvinding binnen 100 ± 15%).

Bij dit ringtestmonster werd het hoogste gehalte aan anorganisch fluoride gemeten (gemiddeld 5,5 mg F/l). Het resultaat van Lab_{ext}, onverdund gemeten, bedraagt 22.0 µg F/l en is in overeenstemming met resultaat van LAB 3, 5x verdund geanalyseerd. Er zijn geen aanwijzingen dat dit fluoride gehalte interfereert.

Tabel 18 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M2

	Meting 1	Meting 2	Terugvinding tov 'verwachte waarde' %	Duplo < 10%	Verdunning	
	µg/l	µg/l			Meting 1	Meting 2
LAB 1	26,4	70,4*	120 / 320	-	2,36	2,13
LAB 2	36,0	31,3	164 / 142	14% - NOK	2	2
LAB 3	22,2	23,1	101 / 105	4.2% - OK	5	5
LAB _{ext}	22,0	-			1	
Gemidd	33 (27)	µg/l				
Stdev	17 (5,7)	µg/l				
%RSD	52 (21)	%				
CV _R uit duplo	33 (5,2)	%				

Opm: Resultaat LAB_{ext} = 'verwachte waarde'; *uitschieter [berekening tussen haakjes is na verwijdering uitschieter]

De AOF resultaten van monster 2023/AOF/CIC/M3 (grondwater) zijn weergegeven in Tabel 19. De terugvinding van elke meetwaarde werd berekend t.o.v. de 'verwachte waarde' (= resultaat LAB_{ext}). Daarnaast werd cfr ISO/WD 18127:2022 afgetoetst of de spreiding van de duplo meting < 10% of < 2 µg/l bij concentraties < 20 µg/l.

De spreiding op de duplo analyses bij LAB 1 en LAB 2 zijn < 10% en voldoen aan het criterium. De terugvindingsgraad t.o.v. de 'verwachte waarde' is enkel voor de duplo metingen van LAB 2 binnen het criterium van 100 ± 15%.

Tabel 19 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M3

	Meting 1	Meting 2	Terugvinding tov 'verwachte waarde' %	Duplo < 10%	Verdunning	
	µg/l	µg/l			Meting 1	Meting 2
LAB 1	19,4	18,4	84 / 80	<2 µg/l - OK	1	1
LAB 2	19,9	23,2	87 / 101	15% - NOK	2	2
LAB 3	32,1	29,7	140 / 129	7,8% - OK	1	1
LAB _{ext}	23,0	-			1	
Gemidd	24	µg/l				
Stdev	5,3	µg/l				
%RSD	22	%				
CV _R uit duplo	6,4	%				

Opm: Resultaat LAB_{ext} = 'verwachte waarde'

De AOF resultaten van monster 2023/AOF/CIC/M4 (ultra puur water + spike standaard PFNA) zijn weergegeven in Tabel 20. De terugvinding van elke meetwaarde werd berekend t.o.v. de 'verwachte waarde' (= resultaat LAB_{ext}). Daarnaast werd cfr ISO/WD 18127:2022 afgetoetst of de spreiding van de duplo meting < 10% of < 2 µg/l bij concentraties < 20 µg/l.

De spreiding op de duplo analyses bij LAB 2 is > 2 µg/l en voldoet niet aan het criterium, terwijl bij LAB 3 dit < 10% is en voldoet. De terugvindingsgraad t.o.v. de 'verwachte waarde' is voor 1 meting van LAB 2 en voor de duplo metingen van LAB 3 binnen 100 ± 15%.

Berekening van de gemiddelde terugvinding t.o.v. de theoretische waarde (= 25 µg F/l) bedraagt 80%. De PFAS component PFNA (perfluor-n-nonaanzuur) wordt dus voor 80% teruggevonden met de AOF methode. Tijdens de validatie van de DIN standaard werd deze voor 96% teruggevonden bij de AOF bepaling.

Wat betreft de interferenten, werd er in dit monster een gemiddelde NPDOC gemeten van 1150 mg C/l. Een 2x verdunde analyse (LAB 3) geeft een vergelijkbaar resultaat met de onverdunde analyse (LAB_{ext}). Bijgevolg kan aangenomen worden dat dit NPDOC gehalte geen interferentie geeft bij de AOF meting.

Tabel 20 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M4

	Meting 1	Meting 2	Terugvinding tov 'verwachte waarde'	Duplo < 10%	Verdunning	Verdunning
	µg/l	µg/l	%		Meting 1	Meting 2
LAB 1	16,5	-	79 / -	-	1	-
LAB 2	16,6	20,8	79 / 99	>2 µg/l - NOK	1	1
LAB 3	22,0	23,3	105 / 111	5.4% - OK	2	2
LAB _{ext}	21,0	-			1	-
Gemidd	20	µg/l				
Stdev	2,8	µg/l				
%RSD	14	%				
Terugvinding tov theoretische waarde	80	%				
CV _R uit duplo	8,2	%				

Opm: Resultaat LAB_{ext} = 'verwachte waarde'; Theoretische waarde = 25 µg F/l

De AOF resultaten van monster 2023/AOF/CIC/M5 (ultra pure water + spike standaard PFHxSA) zijn weergegeven in Tabel 21.

De spreiding op de duplo analyses bij LAB 2 en LAB 3 voldoen aan het criterium van < 2 µg/l. De terugvindingsgraden t.o.v. de 'verwachte waarde' zijn voor LAB 2 en LAB 3 binnen 100 ± 15%.

Berekening van de gemiddelde terugvinding t.o.v. de theoretische waarde (= 5,22 µg F/l) bedraagt 81%. De PFAS component PFHxSA (perfluor-n-hexaansulfonamide) wordt dus voor 81% teruggevonden met de AOF methode.

Tabel 21 AOF resultaten van monster 2023/AOF-CIC/M5

	Meting 1 µg/l	Meting 2 µg/l	Terugvinding tov 'verwachte waarde' %	Duplo < 10%	Verdunning Meting 1	Verdunning Meting 2
LAB 1	< BG (3,08)	< BG (2,92)	-	-	1	1
LAB 2	4,2	4,2	98 / 98	<2 µg/l-OK	1	1
LAB 3	4,7	3,7	110 / 97	<2 µg/l-OK	4	4
LAB _{ext}	4,3	-			1	-
Gemidd	4,2	µg/l				
Stdev	0,36	µg/l				
%RSD	8,4	%				
Terugvinding tov theoretische waarde	81	%				
CV _R uit duplo	9,6	%				

Opm: Resultaat LAB_{ext} = 'verwachte waarde'; Theoretische waarde = 5,22 µg F/l

7.3 Besluit proefronde

Aan deze proefronde (2023) werd deelgenomen door 3 laboratoria waarbij de AOF bepaling met opwerking via de kolommethode cfr ISO/WD 18127:2022 (WAC/IV/B/013) werd toegepast. De bekomen resultaten werden getoetst aan het resultaat van een extern laboratorium met ruime ervaring bij het uitvoeren van deze metingen.

De bekomen resultaten tonen aan dat het mogelijk is om reproduceerbare resultaten te bekomen. Niettegenstaande worden er ad hoc afwijkingen vastgesteld bij de deelnemende laboratoria. Belangrijk is om de nodige ervaring/expertise op te doen bij de uitvoering van deze operationeel gedefinieerde AOF methode en het strikt opvolgen van de methode specificaties vermeld in ISO/WD 18127:2022.

Het uitvoeren van duplo analyses (eventueel met verschillende verdunningen) is in deze fase noodzakelijk om de kwaliteit van de analyse op te volgen. Dit is ook opgenomen in de ISO/WD 18127 normmethode, met als criterium dat de spreiding van de duplo meting < 10% is of < 2 µg/l bij concentraties < 20 µg/l. Momenteel wordt dit nog niet bekomen bij alle uitgevoerde metingen.

De methode blanco (normaal rond 1 µg F/l) is belangrijk om de rapportagegrens van 2 µg F/l te behalen. Bij 2 van de 3 deelnemende laboratoria is de methode blanco te hoog (2 – 2,5 µg F/l). De keuze van de weerhouden commerciële actieve koolkolommen, de correcte bewaring hiervan, en de correcte uitvoering van de AOF meting zijn essentieel om een lage blanco waarde te bekomen. Dit is een aandachtspunt.

Hoge concentraties van opgeloste organische koolstof kunnen interferentie veroorzaken met de adsorptie van de gehalogeneerde organische fluorverbindingen en resulteren in een negatieve bias. Bij deze proefronde werd een monster met een DOC concentratie van 1150 mg C/l geanalyseerd, maar er zijn geen indicaties dat deze interfereert op de AOF bepaling.

De aanwezigheid van anorganische fluoride verbindingen kunnen tot een positieve bias leiden bij de AOF bepaling. Bij de analyse van deze ringtestmonsters bij monster 2023/AOF-

CIC/M2) zijn er geen aanwijzingen van een positieve bijdrage bij de AOF bepaling. In ISO/WD 18127:2022 is opgenomen dat een anorganisch fluoride gehalte van 1 mg F/l kan interfereren op het AOF resultaat. Belangrijk is dat elk laboratorium bij de validatie deze interferentie onderzoekt.

8 BESLUIT

Vanuit het milieubeleid is er vraag naar somparameters en screeningsmethoden, waarbij een kwalitatief beeld kan gegeven worden over de mogelijke aanwezigheid van een groot aantal stoffen (bijv. PFAS in afvalwater) en waar op basis van dat breed beeld gerichter analyses kunnen gebeuren.

In de milieuvergunning van een industrieel bedrijf is de som parameter SOF “Soluble Organic Fluorine” opgenomen. De betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van deze screeningsmethode is twijfelachtig. Er is nood aan een snelle en betrouwbare screeningsparameter inzake organofluor in het bijzonder om de correcte opvolging van de specifieke nazuiveringen te kunnen garanderen.

Evaluatie van de AOF bepaling met combustion-IC

Tijdens deze onderzoekstaak werd een evaluatie uitgevoerd van de bepaling van de Adsorbeerbare Organische Fluor (AOF) met een combustion – ionenchromatograaf (Combustion - Ion Chromatography, C-IC) volgens de draft ISO methode ISO/WD 18127, ter vervanging van de methode die momenteel wordt gebruikt voor de bepaling van de parameter SOF.

De AOF methode werd uitgetest op een aantal geselecteerde effluenten, zowel voor als na de verschillende zuiveringsstappen bij diverse bedrijven (i.s.m. handhaving/VMM). Voor het uitvoeren van deze analyses werd samengewerkt met een leverancier van combustion-IC. De resultaten toonden aan dat de metingen op een reproduceerbare wijze kunnen uitgevoerd worden.

Complementaire analyses van AOF met combustion-IC en targeted LC-HRMS identificatie-analyse conform WAC/IV/A/025

Op dezelfde monsters werd ook de targeted LC-HRMS identificatie-analyse conform WAC/IV/A/025 (incl. de uitgebreide lijst van PFAS, versie 2021) uitgevoerd. De analyses van de diverse monsters toont duidelijk de complementariteit van de 2 analysetechnieken: screening via een AOF bepaling en een kwantitatieve bepaling van de PFAS componenten met LC-MS/MS (target analyse). Idealiter zijn de analyseresultaten van beide technieken in overeenstemming en zal de target analyse bijkomende info over de samenstelling verstrekken, aanvullend aan de eerste screening via de AOF bepaling.

Niettegenstaande werden diverse verschillen gedetecteerd. Bij een aantal monsters werd een lagere AOF waarde t.o.v. de PFAS resultaten met target analyse bekomen, wat erop duidt dat niet alle PFAS componenten worden gecapteerd op de actieve kool bij de AOF bepaling. Voornamelijk bij de polaire korte keten PFAS componenten (zoals MePFBSAA en PFBSA) treden er verliezen op omdat deze onvoldoende worden gecapteerd. Bij de target analyse daarentegen worden deze PFAS componenten wel gemeten en gecorrigeerd voor een lagere terugvinding via interne standaarden.

Bij een aantal monsters werd een hogere AOF waarde t.o.v. de PFAS resultaten met target analyse bekomen, wat erop duidt dat andere organo-F verbindingen aanwezig zijn dan deze die bij de target analyses gekwantificeerd werden. Met de AOF bepaling kan afgeleid worden in welke mate andere organo-F verbindingen aanwezig kunnen zijn in het geanalyseerde monster.

Uit de vergelijkende metingen (AOF versus target analyse) kan afgeleid worden dat de polaire verbindingen (korte keten) MePFBSAA en PFBSA onvoldoende geadsorbeerd worden op de actieve kool, terwijl componenten zoals PFBA, PFPeA, PFHxA

(perfluoralkaanzuren) en PFBS (perfluor-n-butaansulfonzuur) resulteren in hogere terugvindingsgraden.

Meer informatie van deze vergelijkende metingen kan geraadpleegd worden in hoofdstuk 5 op pagina 16.

Proefronde voor de bepaling van AOF met combustion-IC (2022)

Vervolgens werd zowel in 2022 als 2023 een proefronde georganiseerd met geïnteresseerde laboratoria voor de bepaling van adsorbeerbaar organisch fluorgehalte (AOF) in waterige monsters met combustion-IC volgens ISO/WD 18127:2022.

In 2022 werd door 2 laboratoria deelgenomen aan deze proefronde. Laboratoria 1 heeft de opwerking uitgevoerd met de kolommethode zoals beschreven in ISO/WD 18127:2022(E) en laboratoria 2 heeft deze uitgevoerd met de schudmethode zoals beschreven in Annex E van dezelfde normmethode. Zoals aangegeven in de normmethode kan dit leiden tot verschillende resultaten en dit wordt met de bekomen resultaten bevestigd.

De opwerking via de kolommethode is de voorkeursmethode en deze wordt voor de routinemetingen weerhouden. Bij toepassing van deze methode kunnen reproduceerbare resultaten worden bekomen.

Voor de bepaling van AOF in waterige monsters werd een nieuwe WAC methode (versie juni 2023) uitgeschreven: WAC/IV/B/013 [Bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor \(AOF\) gehalte met combustion-ionchromatografie](#). Deze procedure beschrijft de bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor (AOF) gehalte met combustion - ionchromatografie (C-IC) in water, bijv. in grond-, oppervlakte-, drink- en afvalwater. De methode zoals beschreven in ISO/WD 18127:2022 is van toepassing waarbij enkel de kolommethode werd weerhouden.

Proefronde voor de bepaling van AOF met combustion-IC (2023)

In 2023 werd door 3 laboratoria deelgenomen aan deze proefronde waarbij de AOF bepaling met opwerking via de kolommethode cfr ISO/WD 18127:2022 (WAC/IV/B/013) werd toegepast. De bekomen resultaten werden getoetst aan het resultaat van een extern laboratorium met ruime ervaring bij het uitvoeren van deze metingen.

De bekomen resultaten tonen aan dat het mogelijk is om reproduceerbare resultaten te bekomen. Niettegenstaande worden er ad hoc afwijkingen vastgesteld bij de deelnemende laboratoria. Belangrijk is om de nodige ervaring/expertise op te doen bij de uitvoering van deze operationeel gedefinieerde AOF methode en het strikt opvolgen van de methode specificaties vermeld in ISO/WD 18127:2022.

Het uitvoeren van duplo analyses (eventueel met verschillende verdunningen) is in deze fase noodzakelijk om de kwaliteit van de afvalwater analyse op te volgen. Dit is ook opgenomen in de ISO/WD 18127 normmethode, met als criterium dat de spreiding van de duplo meting < 10% is of < 2 µg/l bij concentraties < 20 µg/l. Momenteel wordt dit nog niet bekomen bij alle uitgevoerde metingen.

De methode blanco (normaal rond 1 µg F/l) is belangrijk om de vooropgestelde rapportagegrens in de ISO/WD 18127 normmethode van 2 µg F/l te behalen. Bij 2 van de 3 deelnemende laboratoria is de methode blanco te hoog (2 – 2,5 µg F/l). De keuze van de weerhouden commerciële actieve koolkolommen, de correcte bewaring hiervan, en de correcte uitvoering van de AOF meting zijn essentieel om een lage blanco waarde te bekomen. Dit is een aandachtspunt.

Hoge concentraties van opgeloste organische koolstof kunnen interferentie veroorzaken met de adsorptie van de gehalogeneerde organische fluorverbindingen en resulteren in een negatieve bias. Bij deze proefronde werd een monster met een DOC concentratie van 1150 mg C/l geanalyseerd, maar er zijn geen indicaties dat deze interfereert op de AOF bepaling.

De aanwezigheid van anorganische fluoride verbindingen kunnen tot een positieve bias leiden bij de AOF bepaling. Bij de analyse van deze ringtestmonsters (max. 5,5 mg F/l bij monster 2023/AOF-CIC/M2) zijn er geen aanwijzingen van een positieve bijdrage bij de AOF bepaling.

Inzetbaarheid van de parameter AOF met combustion-IC als screeningsparameter

De bepaling van adsorbeer organische fluor (AOF) met combustion-IC volgens ISO/WD 18127 kan ingezet worden als somparameter ter vervanging van de parameter SOF (Soluble Organic Fluorine). Tijdens de evaluatie werd vastgesteld dat de methode naast zijn voordeel als snelle screeningsmethode ook zijn beperkingen heeft. Polaire verbindingen (korte keten) zoals MePFBSAA en PFBSA adsorberen onvoldoende op de actieve kool. Daarentegen componenten zoals PFBA, PFPeA, PFHxA (perfluoralkaanzuren) en PFBS (perfluor-n-butaansulfonzuur) resulteren in hogere terugvindingsgraden. Op termijn moet nog meer ervaring worden opgebouwd om inzicht te krijgen op welke componenten al dan niet adsorberen op de actieve kool en bijgevolg bepaald worden met de AOF methode via combustion-IC. Meer literatuurgegevens over de terugvinding van verschillende PFAS species met de AOF methode kan geraadpleegd worden in hoofdstuk 3 op pagina 8.

Als onderdeel van het PFAS 2023-2027-actieplan in Frankrijk, werd in 2023 een ministerieel besluit met betrekking tot de analyse van per- en polyfluoralkylstoffen in waterlozingen uit geclassificeerde faciliteiten gepubliceerd. Het ministerieel besluit definieert de procedures voor campagnes die zullen worden uitgevoerd om per- of polyfluoralkylstoffen te identificeren en te analyseren in waterlozingen van bepaalde geclassificeerde faciliteiten. De bepaling van de totale hoeveelheid aanwezige PFAS-stoffen, in fluoride-equivalent, met behulp van de adsorbeerbare organische fluor (AOF) methode is hierbij opgenomen.

De Duitse Afvalwaterverordening (AbwV) bevat geen specifieke drempelwaarden voor de groep van ruim 4000 PFAS-stoffen. Wel verplicht de verordening bepaalde industrieën om af te zien van het gebruik van PFAS. In 2022 werd een gestandaardiseerde methode voor de bepaling van de somparameter adsorbeerbaar organisch gebonden fluor (AOF) gepubliceerd als DIN 38409-59:2022-10 door het Duitse Instituut voor Standaardisatie (DIN). Het laboratorium van het Duitse Instituut voor Hydrologie (BfG) onderzocht de toepasbaarheid van deze methode op industrieel afvalwater.

Tijdens het onderzoek werden twee belangrijke doelstellingen nagestreefd:

3. Het identificeren van specifieke kenmerken van industrieel afvalwater die van invloed zijn op de analyse van AOF;
4. Het verkrijgen van een eerste inzicht in AOF-concentraties en de concentraties van individuele PFAS in industrieel afvalwater.

Op basis van de onderzoeksresultaten werden aanbevelingen gedaan voor toekomstige studies en routinematige onderzoeken naar AOF en PFAS in industrieel afvalwater. Om de effecten van matrixcomponenten, deeltjes, conservering, sorptie, afbraak en vervluchtiging van bekende PFAS op de terugvinding en reproduceerbaarheid te karakteriseren, zijn aanvullende studies nodig.

Gezien de uitdagingen met betrekking tot afvalwater zijn in de uitgevoerde studie de kwaliteitscriteria van DIN 38409-59:2022-10 aangepast voor de analyse van afvalwatermonsters. Om te controleren of de AOF-terugvinding in een monster werd beïnvloed door matrixeffecten, werden per monster twee verschillende verdunningen, elk in tweevoud,

geanalyseerd. De DIN norm accepteert een criterium van $\leq 10\%$ tussen ten minste één replica van de ene verdunning en één replica van de andere verdunning. In de uitgevoerde studie werd dit criterium aangepast aan de reproduceerbaarheid van industriële afvalwatermonsters door een criterium van $\leq 30\%$ te accepteren. Voor verdere optimalisatie van de methode en een nauwkeurigere definitie van het toepassingsgebied zijn aanvullende studies noodzakelijk.

Vanwege de vaak specifieke afzonderlijke PFAS-stoffen en het lage AOF-gehalte, wat kan worden verklaard door de geselecteerde afzonderlijke PFAS-stoffen, lijkt het redelijk om een somparametermethode toe te passen voor de bepaling van fluorhoudende organische stoffen in industrieel afvalwater. Als de methode voor de bepaling van de AOF echter in de Afvalwaterverordening AbwV wordt overgenomen, moet er rekening mee worden gehouden dat AOF niet alle PFAS dekt en niet selectief is voor PFAS.

BIJLAGE 1: BEPALING VAN AOF MET COMBUSTION-IC EN PFAS VERBINDINGEN MET LC-MS/MS

Bepaling van AOF met combustion-IC volgens DIN 38409-59 en bepaling van per- en polyfluoroalkylverbindingen (PFAS) in 6 bedrijfsafvalwater met LC-MS/MS volgens WAC/IV/A/025.

Vito-ID		220406-0018	220406-0019	220406-0021	220406-0020	220406-0022	220406-0023
AOF gehalte met Combustion-IC cfr DIN 38409-59	µg F/l	663	13,9	23510	49270	51,1	69,5
sum of Total Perfluoroalkyl substances (PFASs)	SPFASs µg F/L	1055	614	21539	50827	62,9	28,5
PFBA	µg F/L	30,4	39,8	19263	48468	60,9	18,0
PFPeA	µg F/L	2,7	2,8	790,0	88,0	0,3	0,4
PFHxA	µg F/L	5,3	5,7	360,0	14,0	0,3	0,3
PFHpA	µg F/L	2,3	2,4	30,0	1,0	0,0	0,1
L-PFOA	µg F/L	15,8	17,9	54,0	7,6	0,1	0,7
T-PFOA	µg F/L	17,9	20,0	67,0	8,2	0,1	0,8
PFNA	µg F/L	0,1	0,2	0,1	0,8	<2.0	0,0
PFDA	µg F/L	0,0	0,1	0,0	0,1	<2.0	0,0
PFUnDA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFDODA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFTTrDA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFTeDA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFPeDA	µg F/L	<66	<66	<66	<66	<66	<66
PFHxDA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFODA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFPPrS	µg F/L	0,9	0,9	130	11,0	0,1	0,1
PFBS	µg F/L	20,5	22,8	830	2200	0,6	1,4
PFPeS	µg F/L	1,1	1,0	8,0	0,4	0,0	0,0
L-PFHxS	µg F/L	16,7	19,1	23,0	0,7	0,0	0,1
T-PFHxS	µg F/L	21,0	24,1	26,0	0,9	0,0	0,1
PFHpS	µg F/L	1,0	1,2	1,1	0,5	<2.0	0,0
L-PFOS	µg F/L	77,5	57,5	2,6	5,4	0,0	0,1
T-PFOS	µg F/L	129	103	9,4	17,0	0,1	0,3
PFNS	µg F/L	0,0	0,0	<2.0	0,0	<2.0	<2.0
PFDS	µg F/L	<2.0	0,0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFUnDS	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFDODS	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFTTrDS	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
4:2FTS	µg F/L	<10	<10	<10	<10	<10	<10
6:2FTS	µg F/L	0,1	0,1	0,4	2,0	0,1	0,7
8:2FTS	µg F/L	<2.0	<2.0	0,0	0,0	<2.0	0,0
10:2FTS	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFBSA	µg F/L	206	97,2	2,6	1,8	0,0	0,0
MePFBSA	µg F/L	8,2	50,2	0,0	0,0	0,0	0,0
MePFBSAA	µg F/L	599	230	20,0	1,5	0,0	0,1
PFHxSA	µg F/L	7,4	9,9	0,5	1,1	<2.0	0,0
L-PFOSA	µg F/L	0,4	0,5	<2.0	0,1	<2.0	0,0
T-PFOSA	µg F/L	1,0	1,2	0,0	0,3	<2.0	0,0
L-MePFOSA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0

Bijlage 1: Bepaling van AOF met combustion-IC en PFAS verbindingen met LC-MS/MS

Vito-ID		220406-0018	220406-0019	220406-0021	220406-0020	220406-0022	220406-0023
T-MePFOSA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
L-EtPFOSA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
T-EtPFOSA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
L-MePFOSAA	µg F/L	0,2	0,2	0,0	0,0	<2.0	0,0
T-MePFOSAA	µg F/L	0,7	0,7	0,0	0,0	<2.0	0,0
L-EtPFOSAA	µg F/L	0,2	0,2	<2.0	0,0	<2.0	<2.0
T-EtPFOSAA	µg F/L	0,3	0,3	<2.0	0,0	<2.0	<2.0
PFBSA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
6:2diPAP	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
6:2/8:2diPAP	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
8:2diPAP	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
HFPO-DA	µg F/L	0,1	0,1	0,8	11,0	0,3	6,1
DONA	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
PFECHS	µg F/L	0,0	0,0	0,6	0,0	<2.0	<2.0
9Cl-PF3ONS	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
11Cl-PF3OUnDS	µg F/L	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0

BIJLAGE 2: AFKORTINGEN

PFAS	Afktoring	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-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-decaansulfonzuur	PFDS	335-77-3
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
10:2 fluortelomeersulfonzuur	10:2 FTS	120226-60-0
perfluor-n-octaansulfonamide	PFOSA	754-91-6
N-methylperfluor-n-octaansulfonamide	MePFOSA	31506-32-8
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamide	EtPFOSA	4151-50-2
N-methylperfluor-n-octaansulfonamido-azijnzuur	MePFOSAA	2355-31-9
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamido-azijnzuur	EtPFOSAA	2991-50-6
8:2 fluortelomeerfosfaat diester	8:2 diPAP	678-41-1
6:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2 diPAP	57677-95-9
6:2/8:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2/8:2 diPAP	943913-15-3
perfluor-2-propoxypropanzuur	HFPO-DA	13252-13-6
4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur	DONA	919005-14-4
perfluor-4-ethylcyclohexaansulfonzuur	PFECHS	646-83-3
perfluor-n-butaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluor-n-butaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
N-methylperfluor-n-butaansulfonylamide azijnzuur	MePFBSAA	159381-10-9
perfluor-n-hexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1
perfluor-n-octadecaanzuur	PFODA	16517-11-6
perfluor-n-dodecaansulfonzuur	PFDoDS	79780-39-5
perfluor-n-undecaansulfonzuur	PFUnDS	749786-16-1
perfluor-n-tridecaansulfonzuur	PFTTrDS	791563-89-8
perfluor-n-pentadecaanzuur	PFPeDA	141074-63-7

PFAS	Afktoring	CAS nr
perfluor-n-propaansulfonzuur	PFPrS	423-41-6
9-chloorhexadecafluor-3-oxanonaan-1-sulfonzuur (F-53B Major)	9Cl-PF3ONS	756426-58-1
11Cl-PF3OU _n DS 763051-92-9 11-chlooreicosafuor-3-oxaundecaan-1-sulfonzuur (F-53B Minor)	11Cl-PF3OU _n DS	763051-92-9

9 REFERENTIES

- ¹ DIN 38409-59:2022-10 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Parameters characterizing effects and substances (group H) - Part 59: Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (H 59)
- ² ISO/WD 18127:2022(E) Water quality — Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) — Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (versie 2022-06-08)
- ³ Validierungsdokument zur DIN 38409-59:2022-10 Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59), [Validierungsdokumente, Arbeitshilfen \(Excel-Dateien\) - Wasserchemische Gesellschaft \(wasserchemische-gesellschaft.de\)](#)
- ⁴ Single Laboratory Validation for the Clean Water Act (Draft Method 1621), april 2022, [Report on the Single-laboratory Validation of Clean Water Act Method 1621 for Adsorbable Organic Fluoride \(AOF\) \(epa.gov\)](#)
- ⁵ P. Roesch, A. Schinnen, M. Riedel, T. Sommerfeld, G. Sawal, N. Bandow, C. Vogel, U. Kalbe, F-G. Simon, *Investigation of pH-dependent extraction methods for PFAS in (fluoropolymer-based) consumer products: A comparative study between targeted and sum parameter analysis*, Chemosphere 351 (2024), 141200.