

Bepaling van het extraheerbaar organisch fluorgehalte (EOF) a.d.h.v. high-resolution-continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GF MAS)

K.Tirez, R. Hameleers, K. Duyssens

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Overheid - Departement Omgeving
2025/MATCH/R/3448.

December 2025



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

Dit rapport is de weerslag van een onafhankelijk wetenschappelijk onderzoek op basis van de stand van de kennis van wetenschap en techniek beschikbaar bij VITO op het moment van het onderzoek. Alle intellectuele eigendomsrechten, waaronder het auteursrecht, op dit rapport berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. Dit rapport kan zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO niet geheel of gedeeltelijk worden gereproduceerd of worden gebruikt voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin. Tenzij uitdrukkelijk anders bepaald is de informatie zoals verstrekt in dit rapport van vertrouwelijk aard en kan dit rapport, of delen ervan, niet worden verspreid aan derden. In het geval dat reproductie of verspreiding wel is toegestaan, vb. door de vermelding "algemene verspreiding", is bronvermelding verplicht.

VERSPREIDINGSLIJST

SAMENVATTING

Volgens een inventarisatie van de OECD omvat de PFAS-familie ongeveer 4.700 geregistreerde verbindingen met een CAS-nummer, toegepast in een brede waaier aan producten en processen. Vanwege deze grote chemische diversiteit en de onzekerheden rond blootstelling en toxiciteit kiest de Europese regelgeving — onder meer in de herziening van de Drinking Water Directive (DWD) — voor een groepsbenadering met twee parallelle parameters: enerzijds de “som van geselecteerde PFAS” (20 stoffen), en anderzijds “PFAS totaal” (alle PFAS).

Deze aanpak biedt een antwoord op de voortdurende uitbreiding van het PFAS-universum en op de aanwezigheid van vele, nauwelijks onderzochte verbindingen. Daarbij wordt erkend dat slechts een beperkt deel van de circa 4.700 PFAS momenteel commercieel relevant is of frequent in het milieu wordt aangetroffen. Een gelijkaardige groepsbenadering wordt voorgesteld in de herziening van de Urban Waste Water Directive, waar eveneens zowel “som PFAS” als “PFAS totaal” worden opgenomen.

Dit beleid, vastgelegd in zowel de Drinkwaterrichtlijn als de Urban Waste Water Directive, introduceert naast de bestaande parameters ook PFAS totaal om een zo breed mogelijke dekking van deze stoffen te garanderen. Voor drinkwater wordt hiervoor een limiet van 500 ng/L vastgesteld, naast een strengere norm van 100 ng/L voor de som van 20 specifieke PFAS. Voor de analyse van deze 20 individuele verbindingen wordt verwezen naar EN 17892. Een definitieve analysemethode voor PFAS totaal is nog niet vastgesteld, maar als uitgangspunten gelden een meetonzekerheid kleiner dan 50% en een kwantificeringsgrens van maximaal 30% van de parameterwaarde (150 ng/L).

In dit onderzoek werd onderzocht in hoeverre de bepaling van het extraheerbaar organisch fluorgehalte (EOF) met behulp van high-resolution–continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GF MAS) kan worden gebruikt om de parameter “PFAS totaal” te bepalen.

Na optimalisatie van de HR-CS-GF MAS-methode, gebaseerd op het werk van Simon et al., werd de responsfactor van ongeveer tien verschillende PFAS-soorten vergeleken met een kalibratie opgesteld met PFOA-standaarden. Hierbij werd een grote variatie in respons vastgesteld, met een gemiddelde responsfactor van $170 \pm 63\%$ ten opzichte van de PFOA-kalibratie. Omdat deze variatie buiten de aanvaardbare range ($\pm 20\%$) ligt voor een somparameter, werd geen verder onderzoek gedaan naar Solid Phase Extraction (SPE) voorafgaand aan de EOF-bepaling om preconcentratie van de analieten uit te voeren.

Bij vergelijking van deze resultaten met de terugvindingen bij gebruik van de Combustion Ion Chromatography (CIC)-methode, bleek dat de CIC-methode een beperktere variatie in responsfactor heeft voor verschillende PFAS-verbindingen en dus robuuster is. De CIC-methode is echter iets minder gevoelig dan de HR-CS-GF-MAS-methode. Op basis van herhaalde blanco metingen (10 µl methanolinjectie) kan een detectielimiet ($3 \cdot \text{st.dev.}$) van ongeveer 5 µg F/l worden afgeleid voor HR-CS-GF-MAS, terwijl deze voor de CIC-methode (met injectie van 100 µl methanol) ongeveer 20 µg F/l bedraagt.

HR-CS-GF-MAS biedt een interessant detectieprincipe voor PFAS, maar de methode wordt beperkt door sterk variabele responsfactoren tussen individuele verbindingen. Een mogelijke oplossing is omzetting van alle PFAS naar fluoride via oxidatie of volledige mineralisatie (bijv. met een verbrandingsunit). Dit levert een constante respons en verhoogde robuustheid, maar vereist een

extra voorbereidende stap. Daardoor verdwijnt het belangrijkste voordeel van HR-CS-GF-MAS—snelle, directe analyse—en wordt de totale analysetijd vergelijkbaar met combustion-IC.

INHOUD

Verspreidingslijst	I
Samenvatting	II
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	VI
Lijst van figuren	VII
Lijst van afkortingen	VIII
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
1.1. Stand van zaken – wetenschappelijke kennis : onderzoek naar verspreiding, effecten en risico's van PFAS in Vlaanderen [1]	1
1.2. Niet specifieke methode voor de bepaling van het organisch fluorgehalte in water	2
1.3. Stand van zaken – Europese wetgeving PFAS in waterige matrices	4
1.4. Stand van zaken - Internationale en Europese standaardisatie	8
HOOFDSTUK 2. extraheerbaar organisch gebonden fluor	11
2.1. Inleiding	11
2.2. solid phase extraction (SPE)	11
2.3. bepaling van fluor a.d.h.v. HR-CS-GF MAS	15
2.4. Verbrandingsefficiëntie van PFAS	19
2.4.1. Combustion Ion Chromatography - fluorresponsfactoren	19
2.4.2. HR-CS-GF MAS - fluorresponsfactoren	23
HOOFDSTUK 3. implementatie en validatie HR-CS-GFMAS	29
3.1. Hoge-resolutie continuümbrom-grafietoven moleculaire absorptiespectrometrie (HR-CS-GFMAS)	29
3.1.1. Methode	29
3.1.2. Algemeen	29
3.1.3. Coaten	30
3.1.4. Kalibratie	31
3.1.5. Ovenprogramma	32
3.1.6. meting	32
3.1.7. Blanco bepaling	33
3.2. Terugvinding van PFAS standaarden	33
3.3. Bepaling van PFAS met HR-CS-GF-MAS: uitdagingen en optimalisaties	38
HOOFDSTUK 4. Besluit	40
Literatuurlijst	41

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Tijd-temperatuur-programma voor Zr-coating	25
Tabel 2: Geoptimaliseerd tijd-temperatuurprogramma voor fluoranalyse via GaF met HR-CS-GFMS met modifier voorbehandeling (injectie: 30 µL modifier-mengsel en 10 µL monsteroplossing).	25
Tabel 3: fluorresponsfactoren van 12 PFAS-verbindingen	26
Tabel 4: onderzochte PFAS-verbindingen voor bepalen van responsfactor	34
Tabel 5: fluorresponsfactoren (t.o.v. van PFOA) van PFAS-verbindingen met HR CS GFMS. Metingen in 2024 kalibratielij 0 -300 µg F/l, metingen in 2025 kalibratielij 0 -500 µg F/l.	35
Tabel 6: fluorresponsfactoren (t.o.v. PFOA) van PFAS-verbindingen bekomen door VITO en BAM.	36
Tabel 7: fluorresponsfactoren (t.o.v. fluoride) van PFAS-verbindingen bekomen met CIC	38

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Algemeen overzicht van de gebruikte analytische methodes	2
Figuur 2: Algemeen overzicht van de relaties en overlappings van totaal fluor tot targeted PFAS's (gemeten door LC-MS/MS of GC-MS/MS)(Metrohm, [8])	3
Figuur 3: fluormassabalansanalyse [13].	3
Figuur 4: De terugvindingen in % zijn gebaseerd op de vergelijking van het piekoppervlak van het monster met het piekoppervlak van de ijkstandaard. Voor alle stoffen en methoden n = 3, behalve voor PFUnDA, PFOcDA, PFNS, PFECHS, MeFOSE, EtFOSE, PFHxPA, 6:8 PFPiA, 8:8 PFPiA en 6:2 Cl-PFESA voor de ionenpaarmethode n = 2.	13
Figuur 5: De recovery's van de negen surrogaat standaarden en signaaleffecten in %, met standaarddeviatie tussen haakje n = 3 voor alle massa-gelabelde stoffen en methoden, behalve voor PFUnDA van de ion-pair-methode, n = 2	14
Figuur 6: resultaten van een internationale interlaboratoriumvergelijking gerapporteerd voor EOF op grondwater [27].	15
Figuur 7: Voorgesteld mechanisme voor de vorming van CaF-moleculen in een grafietbuis met ZrO ₂ als katalysator	18
Figuur 8: Relatieve verbrandingsefficiëntie van geselecteerde PFAS; gemiddelde van 3 herhaalde metingen, foutbalken komen overeen met standaardafwijking [12]	20
Figuur 9: commercieel verkrijgbare standaarden PFAS	21
Figuur 10: terugvindingswaarden via verbranding van methanol PFAS-referentieoplossingen (1 mg/L) met ClC, gesorteerd op fluorideterugvindingswaarde (boven) en op verbindingssklasse (onder). Foutbalken geven de relatieve standaarddeviaties van dubbele injecties weer [28].	22
Figuur 11: Instrumentele terugvinding van 12 PFAS-verbindingen bij 3 fluorconcentratieniveaus (met β (F)PFAS 50, 100 en 250 μ g/L) met PFOA als externe referentie (met β (F)PFOA 250 μ g/L). SD gebaseerd op n = 3.	27
Figuur 12: Vergelijking van responsfactoren tussen de oorspronkelijke en geoptimaliseerde methode voor 12 PFAS-testverbindingen (alle bij β (F)PFAS 250 μ g/L). De gestippelde rode lijn geeft de genormaliseerde gemiddelde responsfactor van 1 aan. Het blauwe en rode gebied markeren het relatieve standaarddeviatiebereik van responsfactoren van respectievelijk de oorspronkelijke en geoptimaliseerde methode. SD gebaseerd op n = 3.	28
Figuur 13: geteste injectienaalden, de linkse naald werd uiteindelijk weerhouden	29
Figuur 14: aluminium- en PET-folies voor het afdekken van de monstercupjes	30
Figuur 15: PFOA kalibratielij	34
Figuur 16: PFOA kalibratielij	35
Figuur 17: individuele terugvindingen van de verschillende PFAS componenten. De foutenvlaggen stellen de standaard deviatie voor van de 3 replicate metingen.	36
Figuur 18: individuele terugvindingen van de verschillende PFAS componenten. De foutenvlaggen stellen de standaard deviatie voor van alle metingen op verschillende concentratieniveaus.	37

LIJST VAN AFKORTINGEN

Afkorting	Betekenis
AOF	Adsorbeerbaar organisch gebonden fluor
AOBr	Adsorbeerbaar organisch gebonden broom
AOCI	Adsorbeerbaar organisch gebonden chloor
AOI	Adsorbeerbaar organisch gebonden jodium
CAS	Chemical Abstracts Service
CEN	Comité Européen de Normalisation
CIC	Combustion Ion Chromatography
CRM	Certified Reference Material
DWD	Drinking Water Directive (2020/2184)
EOF	Extraheerbaar organisch gebonden fluor
EtPFOSAA	N-ethylperfluorooctaansulfonamidoacetic acid
FECA	Fluoralkylethercarbonzuur
FESA	Fluoralkylethersulfonzuur
FOSA	Fluoralkylsulfonamide
FTOH	Fluortelomeeralcohol
GaF	Galliumfluoride (detectiemolecuul in HR-CS-GF-MAS)
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
HFPO-DA	2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propaanzuur (GenX)
HR-CS-AAS	High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry
HR-CS-GF-MAS	High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry
IC	Ion Chromatography
LC-HRMS	Liquid Chromatography – High Resolution Mass Spectrometry
LC-MS/MS	Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
MAS	Molecular Absorption Spectrometry
MTBE	Methyl-tert-butylether
NEOF	Niet-extraheerbaar organisch fluor
OF	Organofluor
PFAS	Per- en polyfluoralkylstoffen
PFBA	Perfluorbutaanzuur
PFBS	Perfluorbutaansulfonzuur
PFCA	Perfluorcarbonzuur
PFDA	Perfluordecaanzuur
PFECHS	Perfluoroethylcyclohexylsulfonzuur
PFHxA	Perfluorhexaanzuur
PFHxS	Perfluorhexaansulfonzuur
PFNA	Perfluornonaanzuur
PFOA	Perfluorooctaanzuur
PFOS	Perfluorooctaansulfonzuur
PFPeA	Perfluorpentaanzuur
PFPrA	Perfluorpropaanzuur
PFSa	Perfluorsulfonzuur
PFSAs	Perfluorsulfonzuren
PFUdA / PFUnDA	Perfluorundecaanzuur

PFUnDS	Perfluorundecaansulfonzuur
POP's	Persistent Organic Pollutants
RSD	Relative Standard Deviation
RWZI	Rioolwaterzuiveringsinstallatie
SPE	Solid Phase Extraction
TFA	Trifluorazijnzuur
TFMS	Trifluormethaansulfonzuur
TF	Totaal fluor
TIF / IF	Totaal anorganisch fluor
TOF	Totaal organisch fluor
TOP / TOPA	Total Oxidizable Precursor Assay
UWWTD	Urban Waste Water Treatment Directive
WAX	Weak Anion Exchange

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

1.1. STAND VAN ZAKEN – WETENSCHAPPELIJKE KENNIS : ONDERZOEK NAAR VERSPREIDING, EFFECTEN EN RISICO'S VAN PFAS IN VLAANDEREN [1]

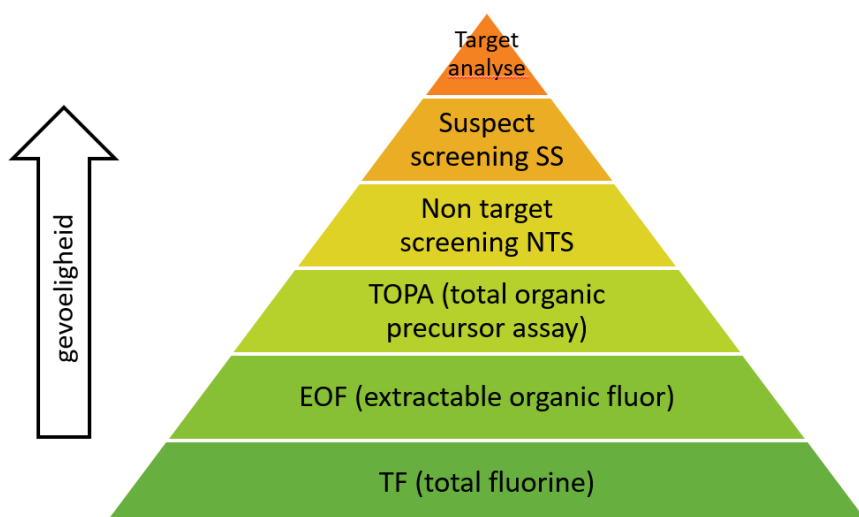
Poly- en perfluoralkylstoffen of PFAS zijn een verzamelnaam voor meer dan 10.000 stoffen waarin o.a. een combinatie van fluorverbindingen en alkylgroepen voorkomt [2]. Stoffen die tot deze groep behoren zijn onder andere PFOA (perfluorooctaanzuur) en PFOS (perfluorooctaansulfonzuur). PFAS zijn synthetische chemische stoffen: ze komen niet van nature voor in het milieu en zijn niet afbreekbaar. Wegens de water-, vet- en vuilafstotende eigenschappen en omdat ze bestand zijn tegen hoge temperatuur, wordt PFAS in vele industriële toepassingen en consumentenproducten gebruikt. Voorbeelden zijn de antiaanbaklaag in pannen, cosmetica, verpakkingsmaterialen, textiel, brandblusschuim, schoonmaakmiddelen of smeermiddelen.

PFAS zijn wijdverspreid aanwezig in het milieu door hun oplosbaarheid en sorptie (afhankelijk van grondtype en type PFAS-verbinding) en de resistentie tegen biologische en chemische afbraak. Door hun persistente en vaak erg mobiele eigenschappen kunnen PFAS zich ver verspreiden in het milieu.

Er is de laatste jaren brede aandacht voor en groeiende wetenschappelijke kennis over deze stoffen op internationaal niveau, op nationaal vlak en op Vlaams niveau.

Zo zijn bepaalde PFAS-stoffen van de zogenaamde lange keten opgenomen in het mondiale POP's-Verdrag (Verdrag van Stockholm i.v.m. persistente organische verontreinigende stoffen)[3]. Met name is dit het geval voor PFOS (2009) en PFOA (2019) en ook voor PFHxS (2022). Voor PFOS werden er in 2009 nog bepaalde belangrijke toepassingen mogelijk gehouden, maar ondertussen is gebruik nog slechts erg uitzonderlijk toegelaten en dit onder strikte voorwaarden. Als reactie op deze beperkingen verschoof de productie van PFAS met lange koolstofketens (hoofdzakelijk koolstofatomen, C8, octyl) eerst naar C6 en vervolgens naar korte keten PFAS (4 koolstofatomen, C4, butyl). Deze producten hebben vergelijkbare vet- en waterafstotende eigenschappen. Door hun kleinere molecuulvorm zijn ze echter mobieler en dus gedragen ze zich anders in water, bodem en andere media.

Verschillende normen, standaarden en geharmonizeerde methoden zijn internationaal ter beschikking voor de monitoring van PFAS in water. Deze focussen allemaal op de target analyse van ionaire PFAS in water. Echter het is duidelijk dat momenteel slechts een fractie van PFAS stoffen kwantitatief kunnen gemeten worden met de target analyse. Andere technieken zoals extraheerbare organische fluor (EOF), adsorbeerbaar organisch gebonden fluor (AOF), total organic precursor assay (TOPA) en non target and suspect screening worden aangewend om een totaalbeeld te krijgen van de PFAS vervuiling. Een overzicht van de analytische technieken wordt weergegeven in onderstaande figuur.

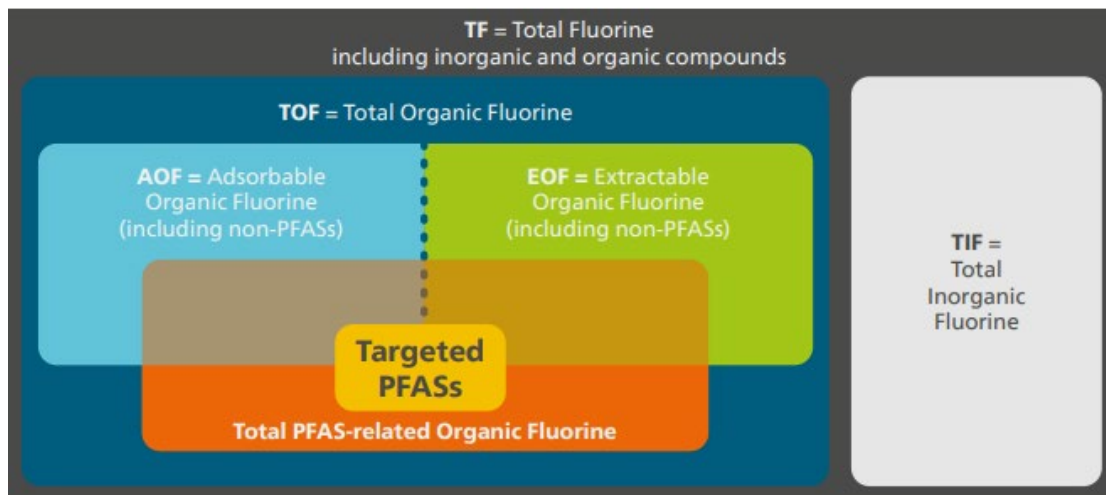


Figuur 1: Algemeen overzicht van de gebruikte analytische methodes

In dit onderzoeksrapport zal verder worden ingegaan op de bepaling van extraheerbare organische fluor (EOF). Voor de bepaling van adsorbeerbaar organisch gebonden fluor (AOF), total organic precursor assay (TOPA) en non target and suspect screening wordt verwezen naar andere studies (zie [Werkgroep Organische Analyses | EMIS \(vito.be\)](#)).

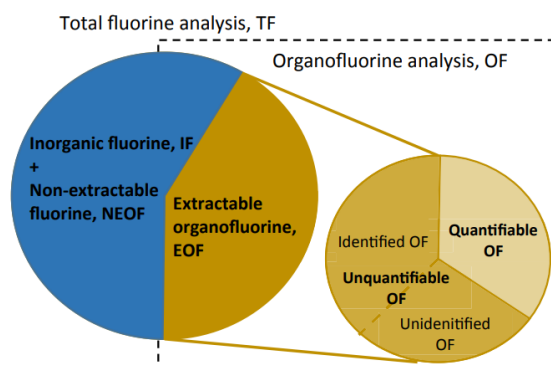
1.2. NIET SPECIFIEKE METHODE VOOR DE BEPALING VAN HET ORGANISCH FLUORGEHALTE IN WATER

Totaal fluor (TF) verwijst naar de totale hoeveelheid organisch fluor (TOF) en de totale hoeveelheid anorganisch fluor (TIF) in een monster (zie Figuur 2 en Figuur 3). PFAS in waterige monsters kunnen worden geëxtraheerd met een sorptiemiddel (adsorbeerbaar organisch gebonden fluor, AOF) of als alternatief met een organisch oplosmiddel (extraheerbaar organisch gebonden fluor, EOF). Meestal wordt actieve kool (AC) gebruikt als sorptiemiddel voor AOF-bepaling. Daarom vertegenwoordigt AOF alle PFAS's die aanwezig zijn in watermonsters die adsorbeerbaar zijn op actieve kool. Welke PFAS in de EOF worden opgesomd, hangt o.a. af van het vaste fase materiaal dat na de extractie wordt gebruikt. Vaak wordt een zwakke anionenwisselaar (WAX) gebruikt. Met behulp van WAX-solid phase-extractie (SPE) dekt de EOF alleen neutrale en anionische PFAS's. In de literatuur wordt ook het gebruik van *hydrophilic-lipophilic balance* (HLB) materialen beschreven, wat resulteert in een breder scala aan geëxtraheerde PFAS.



Figuur 2: Algemeen overzicht van de relaties en overlappings van totaal fluor tot targeted PFAS's (gemeten door LC-MS/MS of GC-MS/MS)(Metrohm, [8])

Het verschil tussen organisch fluor en de som van gekwantificeerde PFAS, uitgedrukt als fluorequivalenten (F-equivalenten), geeft de aanwezigheid van niet-kwantificeerbare gefluoreerde stoffen in een monster aan [13]. Dit concept staat ook bekend als “fluormassabalansanalyse” en wordt in tal van onderzoeken gebruikt om het verschil te duiden.



Figuur 3: fluormassabalansanalyse [13].

Er worden in de literatuur verschillende termen gebruikt om de verschillende fracties van fluor te beschrijven in de massabalansbenadering (Figuur 3). TF is gelijk aan de som van anorganisch fluor (IF, inclusief F^- , fluoridezouten en metaalcomplexen) en organofluor (OF, verbindingen die één of meerdere C-F-bindingen bevatten). Eerdere methoden maten TF en IF, en bepaalden OF als het verschil tussen TF en IF. Verschillende onderzoeken hebben aangepaste extractiemethoden gebruikt, waarbij OF of IF uit een monster wordt geëxtraheerd om de niveaus van extraheerbaar organofluor (EOF) te bepalen. Het is zeer waarschijnlijk dat verschillende extractieprocedures verschillende hoeveelheden OF isoleren, daarom is een onderscheid tussen niet-extraheerbare fluor (NEOF) en EOF nodig. Organofluoranalyse omvat de analyse van de EOF-fractie, die bestaat uit kwantificeerbare OF en niet-kwantificeerbare OF. Niet-kwantificeerbare OF kan verder worden onderverdeeld in niet-geïdentificeerd (dus niet-gekwantificeerd) OF en geïdentificeerd (maar nog te kwantificeren, voorlopig of semi-gekwantificeerd) OF.

De bepaling van EOF in waterige monsters werd eerst beschreven door Miyake et al. in 2007 [7]. De som van "bekende" en "onbekende" EOF kan worden gemeten met behulp van een fluorspecifieke bepalingmethode, zoals verbrandingsionchromatografie (CIC) of high-resolution-continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GF MAS). Voor de monstervoorbereiding gebruikten Miyake et al. een SPE-methode met een WAX-fase, het eluens werd gemeten via CIC. Met een andere analytische benadering die gebruik maakt van moleculaire absorptiespectrometrie (HR-CS-GF MAS), hebben Metzger et al. een methode ontwikkeld voor de bepaling van EOF met behulp van in situ vorming van GaF in de grafietoven voor detectie [9]. GaF is het meest gevoelige diatomische molecuul voor fluoranalyse met HR-CS-GF MAS. In tegenstelling tot de eerder ontwikkelde methode van Miyake et al. met behulp van WAX als SPE-materiaal, gebruikte Metzger et al. een HLB-materiaal als SPE.

De AOF/EOF-aanpak heeft enkele voordelen ten opzichte van andere methoden voor het bepalen van de grote en diverse verzameling aan poly- en perfluoralkylstoffen. In tegenstelling tot de TOPA-methode, die ontworpen is om perfluoralkylzuurprecursoren te bepalen, laat AOF/EOF-analyse de bepaling toe van alle organofluor stoffen die uit een monster worden geëxtraheerd. Bovendien, vergeleken met verbindingsspecifieke benaderingen, is deze benadering niet afhankelijk van de beschikbaarheid van standaarden voor elke individuele chemische species. Kwantificering van elke organofluor stof of de combinatie van meerdere organofluor stoffen kan worden uitgevoerd met behulp van één enkele fluorbevattende standaard.

Een randbemerking bij het gebruik van EOF/AOF is dat fluorhoudende farmaceutische producten en pesticiden ook een belangrijke bron kunnen zijn van ongeïdentificeerde organofluor vormen, voornamelijk in bv. slib monsters van afvalwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's). Geschat wordt dat tussen 18% en 25% van alle goedgekeurde geneesmiddelen sinds 1991 en ~16% van de geregistreerde pesticiden ten minste één fluoratoom bevatten [26]. Het wijdverspreide gebruik van deze stoffen suggereert dat ze kunnen bijdragen aan EOF in RWZI-slib. De meeste farmaceutische producten en pesticiden bevatten echter relatief weinig fluoratomen, waardoor ze minder belangrijk zijn bij het uitdrukken van concentraties op basis van fluorequivalenten (d.w.z. ng fluor per gram [ng F/g]).

1.3. STAND VAN ZAKEN – EUROPESE WETGEVING PFAS IN WATERIGE MATRICES

Volgens een inventarisatie uitgevoerd door OECD omvat de PFAS-groep meer dan 4700 verbindingen, geregistreerd met CAS nr., die hun weg vinden in allerlei toepassingen. Vanwege deze complexiteit wordt door Europe in Richtlijn betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water (DWD), een tweesporen beleid gevoerd : "PFAS totaal" en "Som van PFAS".

Met "PFAS totaal" wordt een niet-specifieke bepaling van het totaal van alle per- en polyfluoralkylstoffen beoogt. Met de "Som van PFAS" wordt een specifieke (of target) bepaling bedoeld, i.e., de som van per- en polyfluoralkylstoffen die risicovol worden geacht in verband met voor menselijke consumptie bestemd water. Dit is een subcategorie van stoffen onder "PFAS totaal" die een perfluoralkylgedeelte bevatten met drie of meer koolstofatomen (d.w.z. $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$), of een perfluoralkylethergedeelte met twee of meer koolstofatomen (d.w.z. $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n en $m \geq 1$).

Dit tweesporen beleid, opgenomen in de drinkwater directive, met de bijkomende opname van "PFAS totaal" als parameter, is ingegeven om alle mogelijke PFAS te kunnen dekken met een limiet waarde van 500 ng/l "PFAS Totaal" in drinkwater. Deze benadering is bedoeld als aanvulling op de

100 ng/l limiet waarde op basis van de som van 20 individuele PFAS ("Som van PFAS"). Voor de bepaling van de individuele PFAS componenten wordt verwezen naar EN 17892. De methode voor "PFAS totaal" is nog niet vastgesteld, maar een meetonzekerheid van <50% en een kwantificeringsgrens van max. 30% van de parameterwaarde, d.w.z. 150 ng/l, wordt hierbij vooropgesteld.

Op 23 januari 2024 werd een Technical Guideline (draft) gepubliceerd *"regarding methods of analysis for monitoring of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) under the recast Drinking Water Directive 2020/2184 parameters 'PFAS Total' and 'Sum of PFAS', including detection limits, parametric values and frequency of sampling"*

De aanbevelingen zijn gebaseerd op een technische beoordeling van de methoden voor het bepalen van PFAS totaal in drinkwater uitgevoerd door IWW (Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH).

Digestion methods for target PFAS analysis							
Digestion method	TOP assay	TOP assay	TOP assay	TOP assay	PhotoTOP assay	OzoneTOP assay	THP assay
Description	Oxidation with persulfate in alkaline solution	Oxidation with persulfate in alkaline solution	Oxidation with persulfate in alkaline solution	Oxidation with persulfate in alkaline solution	Photocatalytic conversion	Oxidative conversion with ozone	Hydrocatalytic conversion with sodium hydroxide
Reference	Houtz and Sedlak 2012	Boiteux et al. 2016	Martin et al. 2019	E DIN 3608:2023-06	Zweigle et al. 2022b, Bugsel et al. 2023	Kaiser et al. 2021	Nikiforov et al. 2021
Point range (max. points = 100)	50-80	50-80	50-80	50-80	50-80	<50	<50
Evaluation	Tentatively Acceptable	Tentatively Acceptable	Tentatively Acceptable	Tentatively Acceptable	Tentatively Acceptable	Unacceptable	Unacceptable
Non-targeted and non-specific methods							
Method	AOF	LC-HRMS	CIC	HR-CS-GF-MAS	ICP-MS	PIGE	¹⁹ F NMR
Reference	DIN 38409-59:2022-10; US EPA Draft Method 1621; ISO 18127; Han et al. 2021	Charbonnet et al. 2022; Getzinger et al. 2021; Gonzalez de Vega et al. 2021; Liu et al. 2015; Neuwald et al. 2021; Schymanski et al. 2014; Strynar et al. 2023; Yukioka et al. 2020 and 2022; Zweigle et al. 2022a	Aro et al. 2021; Forster et al. 2023; ISO 10304-1; Kärman et al. 2021; Miyake et al. 2007; Pan and Helbling 2023	Akhthar et al. 2019; Metzger et al. 2019; Gehrenkemper et al. 2021	Jamari et al. 2019	Tighe et al. 2021	Ellis et al. 2004; Gauthier et al. 2022; Moe et al. 2012; Moody et al. 2001; Stefanac et al. 2018
Point range (max. points = 100)	<50	50-80	50-80	<50	<50	<50	<50
Evaluation	Unacceptable	Tentatively Acceptable	Tentatively Acceptable	Unacceptable	Unacceptable	Unacceptable	Unacceptable

Alle onderzochte analytische methoden die niet gericht of niet specifiek zijn, kunnen een benadering voor PFAS Totaal bepalen, maar de evaluatie liet onaanvaardbare scores zien, behalve voor twee methoden (CIC en LC-HRMS). In het algemeen geldt dat hoe langer een methode is gebruikt, hoe meer validatiegegevens beschikbaar zijn en hoe beter de prestaties worden na jaren van vooruitgang, wat het geval is voor de meting van fluor als benadering voor PFAS Totaal met CIC, en de workflows voor niet-gerichte/verdachte screening met LC-HRMS. Er zijn verbeteringen nodig in selectiviteit en gevoeligheid voordat de methoden geschikt zijn voor de beoordeling van PFAS Totaal, zoals gedefinieerd in de DWD. De lage scores zijn ook deels te wijten aan het gebrek aan gegevens over meetonzekerheid. Dit soort validatiegegevens worden niet zelden geproduceerd in een later stadium van de validatie van een methode en/of als er regelgevende belangen of eisen zijn. De CIC- en LC-HRMS-technieken kregen scores in het bereik van voorlopig aanvaardbaar voor de bepaling van PFAS Totaal.

AOF gebruikt ook CIC-bepaling, maar scoorde lager vanwege onaanvaardbaar hoge kwantificeringslimieten als gevolg van de relatief lage concentratiefactor en hoge blanco bijdrage van het sorptiemiddel in de gestandaardiseerde AOF-monstervoorbehandeling in vergelijking met

andere monstervoorbehandelingen. De beschikbare meetonzekerheid voor AOF werd beoordeeld bij een concentratie die veel hoger was dan de parametrische waarde voor PFAS Totaal, wat ook bijdroeg aan de lage score. In het algemeen is een grote preconcentratiefactor voor niet-specifieke methoden nodig om aan de DWD-eisen te voldoen, maar de monstervoorbehandeling is ook cruciaal voor de selectiviteit. De meest gebruikte SPE-methoden voor waterextractie kunnen ook gefluoreerde ionische vloeistoffen of anorganische zouten vasthouden die worden meegenomen in PFAS Totaal met CIC, maar niet met niet-gerichte/verdachte LC-HRMS-screening.

Om valse positieve resultaten van CIC te voorkomen die kunnen ontstaan door gefluoreerde ionische vloeistoffen of anorganische zouten, zijn aanvullende metingen van deze verbindingen nodig. Een recente studie benadrukte de methode van extraheerbaar organisch gebonden fluor (EOF) als een betere methode dan AOF om ultrakorte-keten PFAA's vast te leggen en het totale organofluorgehalte in het monster te beoordelen. De recoverypercentages van sommige ultrakorte-keten PFAA's, zoals TFAA, waren echter nog steeds laag in vergelijking met andere korte- of lange-keten PFAA's, wat een van de nadelen is van deze methoden om de totaliteit van PFAS in een monster te vertegenwoordigen. Studies die PFAS meten via LC-MS en CIC vinden vaak een groot deel onbekende fluor dat door CIC wordt bepaald. Hoewel CIC een groter risico op valse positieven met zich meebrengt (bijvoorbeeld niet-PFAS-verbindingen die fluor bevatten), heeft LC-HRMS een groter risico op valse negatieven (bijvoorbeeld niet-ioniseerbare verbindingen of niet-geïdentificeerde verbindingen in de verdachte/niet-gerichte workflow).

Het analyseren van PFAS Totaal in water met als doel risico's van nog niet geïdentificeerde of onbekende PFAS op te sporen, brengt aanzienlijke uitdagingen met zich mee en vereist compromissen. De meest veelbelovende specifieke methoden, de TOP-assay en de PhotoTOP-assay, missen onzekerheidsgegevens en onderschatten PFAS Totaal, vanwege de lage oxidatieconversie van onbekende PFAS naar PFCAs. Het is ook aangetoond dat onderschatting kan optreden door niet-geëxtraheerde en/of niet-gedetectedeerde ultrakorte-keten PFAS, waaronder TFAA. De uitdaging van het vastleggen van zeer mobiele stoffen, waaronder TFAA, blijft bestaan voor alle methoden die preconcentratie vereisen om te voldoen aan de kwantificeringslimietcriteria voor drinkwater. Mogelijk zijn verschillende methoden nodig om alle ketenlengtes van PFAS op te nemen. De monstervoorbehandeling in CIC-methoden (bijvoorbeeld EOF) moet worden gevalideerd voor ultrakorte-keten PFAS en het wordt aanbevolen om de massabalans van fluor in geëxtraheerd water beter te verduidelijken om de extractieselectiviteit en risico's op valse positieve resultaten te evalueren. Daarom bestaan er momenteel alleen niet-gestandaardiseerde methoden die kunnen worden toegepast als een benadering voor PFAS Totaal, maar die aanpassingen en verdere validatie vereisen.

De parameter "PFAS totaal" wordt in de herziene DWD gedefinieerd als "de totaliteit van per- en polyfluoralkylstoffen". Op dit moment is geen enkele analytische methode volledig in staat om alle mogelijke stoffen van een enorme stofklasse met een breed scala aan molecuulgewichten en verschillende chemische en structurele eigenschappen te omvatten. In dit opzicht moet er rekening mee worden gehouden dat elke analytische methode voor organische sporenanalyse zijn eigen "analytisch venster" heeft dat breder of smaller is.

De parameter "PFAS totaal" is een soort typische somparameter en alle aanbevolen methoden kunnen bruikbare resultaten en een benadering voor "PFAS totaal" opleveren. Rekening houdend met alle aspecten van de PFAS stofgroep en de analysemogelijkheden is er in de toekomst een op consensus gebaseerde en geharmoniseerde aanpak nodig om vergelijkbare resultaten voor nalevingscontrole van "PFAS totaal" te garanderen.

De voorlopig aanvaardbare methoden (2024) als benadering voor "PFAS totaal" zijn momenteel niet gestandaardiseerd en niet geharmoniseerd en er worden alleen aanbevelingen gedaan voor de analysebeginselen:

1. LC-HRMS suspect and non-target analyse (vloeistofchromatografie-massaspectrometrie met hoge resolutie)
 2. EOF-CIC (verbrandingsionchromatografie na extractie van fluor (EOF))
 3. TOP-analyse (totale oxideerbare precursoranalyse)
1. LC-HRMS (Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry) is een geavanceerde analysemethode die wordt gebruikt voor het detecteren van verdachte en niet-specifieke PFAS (Per- en polyfluoralkylstoffen). In tegenstelling tot een gerichte analyse (targetanalyse), waarbij specifieke verbindingen worden onderzocht, is LC-HRMS niet beperkt door de beschikbaarheid van individuele analytische standaarden. Dit betekent dat het een aanzienlijk groter aantal verbindingen kan ontdekken. Deze methode is bijzonder nuttig bij het identificeren van onbekende verontreinigingen. Het biedt echter nog steeds uitdagingen, omdat het deels gebaseerd is op wetenschappelijke kennis en deels op het oordeel van experts. De selectiviteit van suspecte en non-target methoden hangt af van de procesworkflow van de HRMS-gegevens. Hoewel het een krachtige tool is, heeft het een lager specificiteitsniveau in vergelijking met een gerichte analyse. Het risico op fout-negatieve en fout-positieve resultaten is afhankelijk van de mate van significantie waarmee de gedetecteerde signalen als bevestigde PFAS kunnen worden gerapporteerd. Met andere woorden, het is belangrijk om zorgvuldig te interpreteren welke verbindingen daadwerkelijk aanwezig zijn.
2. Volgens de herziene Drinkwaterrichtlijn (DWD) zijn de EOF-CIC-methoden inclusief en kwantitatief voor 'PFAS totaal'. Er is een laag risico op onderschatting van de belasting met PFAS. De huidige EOF-methoden omvatten niet alleen PFAS-species, maar ook CF-groepen en anorganische stoffen zoals PF_6^- , BF_4^- en mogelijk andere F-species. Kwantitatieve resultaten leveren organisch gebonden fluorconcentraties (uitgedrukt in ng F/l), die moeten worden omgezet in een vervangende PFAS-concentratie (bijvoorbeeld PFOA-equivalenten) om te worden vergeleken met de parameterwaarde. Een massaconcentratie van 344 ng F/l, uitgedrukt als PFOA-equivalenten, komt overeen met de parameterwaarde voor 'PFAS totaal'. Het gebruik van EOF-CIC biedt aanzienlijke bescherming van de menselijke gezondheid, maar de bijdrage van andere mogelijke F-verbindingen is niet grondig onderzocht en kan leiden tot overschrijding van de parameterwaarde van 500 ng/l.
3. De TOP-testmethoden, maken gebruik van oxidatie met persulfaat in een alkalische oplossing. Deze benaderingen zijn specifiek gericht op PFAS die oxideren tot geperfluoreerde carbonzuren. Ze vormen een zeer klein risico op overschatting van de PFAS-belasting op het zorgniveau. Het is belangrijk om te weten dat perfluoretherverbindingen (en mogelijk andere klassen) niet oxideren tot perfluorkoolwaterstofzuren. Dit kan leiden tot onderschatting van de totale PFAS-concentratie. Bovendien zijn er risico's verbonden aan onvolledige omzettingssnelheden. Hoewel het gebruik van TOP-testmethoden enige extra bescherming biedt voor de menselijke gezondheid, biedt het geen bescherming tegen bepaalde bekende (en onbekende) PFAS, zoals perfluorether samenstellingen.

Voor alle methoden is de voorbehandeling van monsters cruciaal, en in sommige gevallen moet hier intensief aandacht aan worden besteed met het oog op toekomstige harmonisatie en validatie. Voor de meeste van de bovengenoemde methoden ontbreken nog gegevens over de meetonzekerheid en de bepaalbaarheidsgrenzen (LOQ) en kan nog niet worden gegarandeerd dat wordt voldaan aan de prestatie-eisen van de herziene DWD.

De hierboven genoemde analysemethoden voor “PFAS totaal” zijn niet gevalideerd voor ultrakorte PFAS (bijv. TFA) en voor andere organofluorchemicaliën, zoals gefluoreerde geneesmiddelen, gefluoreerde pesticiden en hun gefluoreerde afbraakproducten met ten minste één -CF₃- of -CF₂-groep. Trifluoracetaat (TFA) als PFAS met ultrakorte keten is een hydrofiele, mobiele en persistente stof die voornamelijk in de watercyclus terechtkomt door de afbraak van verschillende fluorchemicaliën en door diffuse verontreinigingsbronnen. TFA blijft op lange termijn in het milieu aanwezig.

TFA is formeel opgenomen in de definitie van de parameter "PFAS totaal" van de beschikbare DWD, omdat het deel uitmaakt van het totaal van per- en polyfluoralkylstoffen. Daarom moeten analysemethoden voor "PFAS totaal" ook TFA omvatten. Als een aanzienlijke massaconcentratie TFA wordt bepaald, kan dit ertoe leiden dat niet aan de parameterwaarde voor "PFAS totaal" wordt voldaan zonder dat dit gevolgen heeft voor de gezondheid van de consument. Een massaconcentratie van 500 ng/l TFA komt overeen met een concentratie van ongeveer 250 ng F/l bij bepaling met een fluorspecifieke methode zoals EOF-CIC (op voorwaarde dat een TFA-terugwinning van 100 % wordt bereikt).

1.4. STAND VAN ZAKEN - INTERNATIONALE EN EUROPESE STANDAARDISATIE

Naar aanleiding van de bestaande en opkomende EU-wetgeving rond PFAS in waterige matrices, wordt het harmoniseren en standaardiseren van normen voor het target meten van PFAS verder opgenomen binnen ISO en CEN, respectievelijk het internationale en Europese normalisatie-instituut (bv. ISO 25101:2009, ISO 21675:2019, DIN 38407-42:2011-03). Ook binnen de Environmental Protection Agency (EPA) en de American Society for Testing and Materials (ASTM) werden standaarden ontwikkeld (bv. EPA METHOD 533 (12/2019), EPA METHOD 537.1 (12/2018), ASTM 7979-19:2019 (11/2019)).

Vanuit de erkende laboratoria wordt de vraag gesteld naar commercieel en technische haalbare monitoringsmethodes. Het is nu al duidelijk dat niet één enkele analyse techniek kan voldoen aan deze vraag voor PFAS. Naargelang de toegepaste methode worden kleinere of grotere subgroepen uit de PFAS verbindingen bepaald. Naar analogie met het tweesporen beleid gevoerd binnen de Europese wetgeving, kunnen de methoden eveneens worden ingedeeld in 2 categorieën :

In Vlaanderen, is voor de “**som van PFAS**” de target methode WAC/IV/A/025 (gebaseerd op ISO 21675:2019) voorgeschreven, waarbij een 40-tal PFAS specifiek geanalyseerd worden met LC-MS/MS.

Voor wat betreft de “**PFAS totaal**”, zijn volgende gestandaardiseerde methoden beschikbaar voor de bepaling van AOF :

- WAC/IV/B/013 Bepaling van het adsorbeerbaar organisch fluor (AOF) gehalte met combustion- ionchromatografie (gebaseerd op ISO/WD 18127:2022 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))
- DIN 38409-59 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) [41].

- US EPA Draft Method 1621 Screening Method for the Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC).

Voor de bepaling van EOF zijn nog geen gestandaardiseerde procedures beschikbaar. Door Kärman et al. werden de resultaten van een eerste EOF met Combustion Ion Chromatography interlaboratorium ringtest gepresenteerd in 2021 [11]. De EOF-nauwkeurigheid varieerde van 85-101% en 76-109% voor respectievelijk de 60 en 334 ng L⁻¹ fluor (F) aangerijkte watermonsters, met een variatie tussen de 4 laboratoria van 9-19 % en een variatie binnen het laboratorium van 3-27 %, echter werd ook een slechte extractie-efficiëntie waargenomen voor een aantal species (bijv. trifluorazijnzuur).

Door Ruyle et al. werden in 2023 de resultaten van een EOF internationale interlaboratoriumvergelijking gerapporteerd [27]. Zeven laboratoria die de academische wereld, de overheid en de privésector vertegenwoordigen, maten gekoppelde EOF- en PFAS-concentraties in grondwater van een locatie die verontreinigd was door blusschuim. Bij alle laboratoria konden de target PFAS niet alle EOF in het grondwater verklaren. De recovery van de PFAS-spikemengsels voor EOF-metingen in grondwater waren dicht bij het criterium ($\pm 30\%$) voor gestandaardiseerde target PFAS-methoden. De instrumentele werking van de CIC, zoals herhaalde monstertoedieningen, was een belangrijke bron van meetonzekerheid. Blanco-verontreiniging en onvolledige verwijdering van anorganisch fluor kunnen extra onzekerheden introduceren.

HOOFDSTUK 2. EXTRAHEERBAAR ORGANISCH GEBONDEN FLUOR

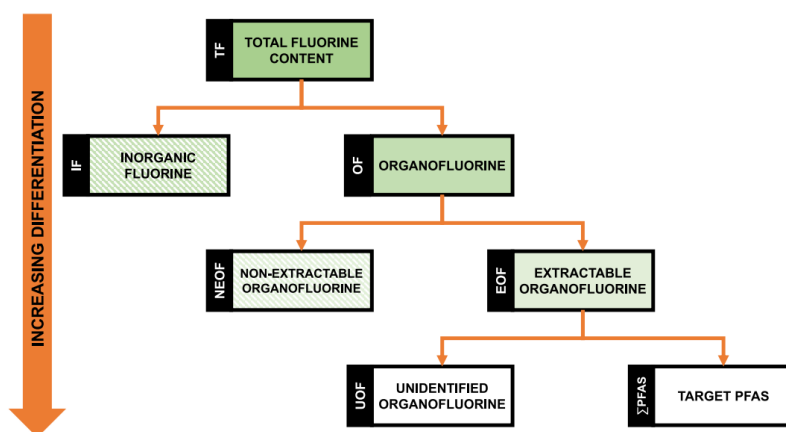
2.1. INLEIDING

In een recente vergelijkende studie m.b.t. de bepaling organisch fluorgehalte werden twee fluor specifieke bepalingsmethode geëvalueerd: verbrandingsionchromatografie (CIC) en high-resolution–continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GF MAS)[10]. Hierbij werd de EOF methode met HR-CS-GF MAS naar voor geschoven als gevoeliger en reproduceerbaardere methode.

In het kader van dit onderzoek zal EOF worden geëvalueerd met HR-CS-GF MAS voor de bepaling van “PFAS Totaal” in drinkwater. Ondanks de toenemende belangstelling is er tot op heden weinig standaardisatie van EOF-methoden geweest. Binnen het referentielaboratorium zal de EOF bepalingsmethode a.d.h.v. high-resolution–continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMAS) worden geïmplementeerd en gevalideerd. De EOF bepalingsmethode impliceert een voorafgaandelijke solid phase extraction (SPE) van het waterige monster, maar deze stap valt buiten het experimenteel opzet van dit onderzoek.

2.2. SOLID PHASE EXTRACTION (SPE)

Het gehalte aan organofluor (OF) dat overblijft na extractie, d.w.z. het gehalte aan extraheerbaar organofluor (EOF) (zie Figuur 2 en Figuur 3 voor details), wordt gebruikt als een benadering van de PFAS-verontreiniging [12]. Echter, verschillende extractiemethoden zullen aanleiding geven tot verschillende fracties OF, waardoor vergelijking van de EOF-waarden uit de literatuur met verschillende extractiemethoden uitdagend zijn. Doorgaans worden de EOF resultaten vergeleken met target PFAS analyse (Σ PFAS) om de fractie aan niet geïdentificeerde organofluor af te leiden. Belangrijk bij het opstellen van deze organische fluormassabalans is dat de som van gekwantificeerde PFAS (Σ PFAS), uitgedrukt worden als fluorequivalenten (F^- equivalenten) en niet gecorrigeerd worden voor recovery (a.d.h.v. isotoopgemerkte fluorverbindingen).

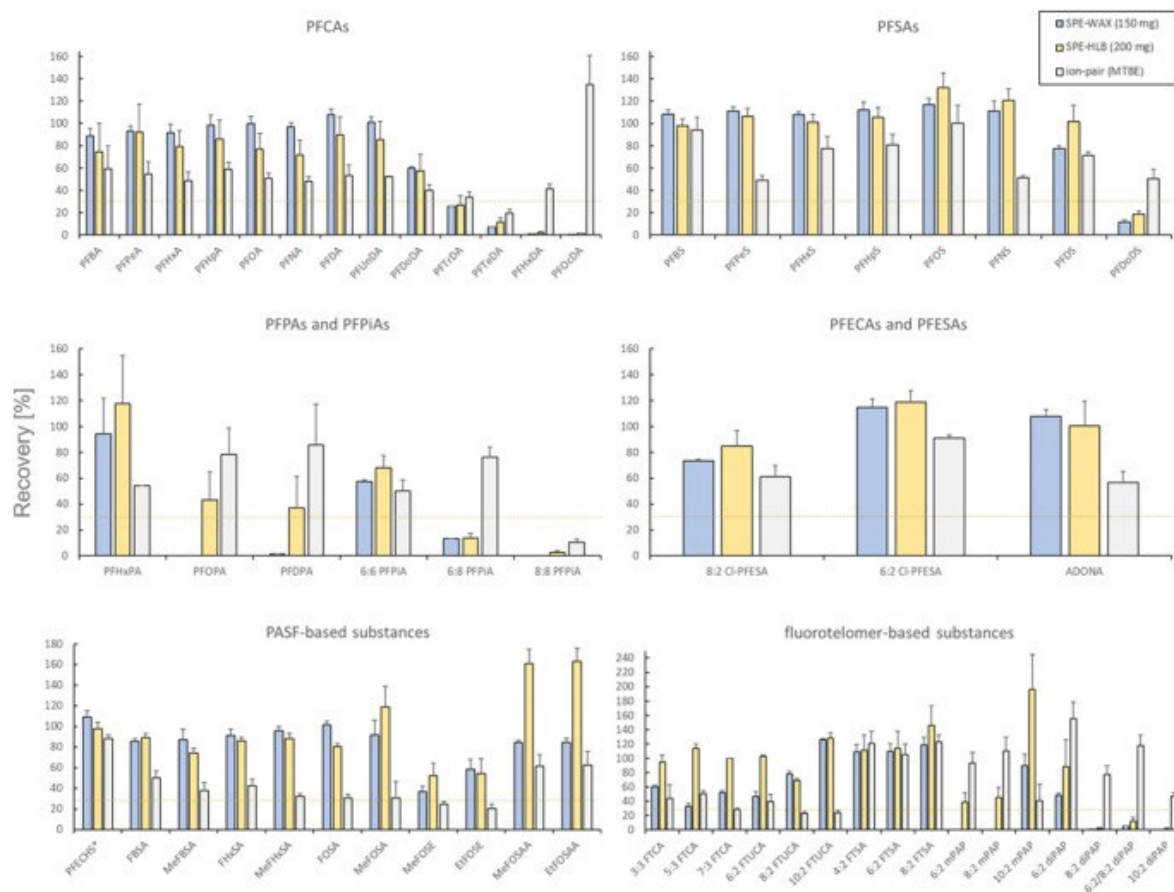


De fluormassabalansbenadering, door de niveaus van gerichte PFAS na conversie naar fluorequivalenten te vergelijken met die van extraheerbare organische fluor (EOF), toonde de aanwezigheid aan van niet-geïdentificeerd organofluor in verschillende omgevingsmonsters.

Door Kärman et al. werden de resultaten van een eerste EOF met Combustion Ion Chromatography interlaboratorium ringtest gepresenteerd in 2021 [11]. Hierbij werd ook een slechte extractie-efficiëntie waargenomen voor een aantal species. De vaste fase extractie (SPE) bestond uit een **Oasis WAX-cartridges** (Waters; 150 mg, 6 cm³) geconditioneerd (4 ml 0,1% NH₄OH in MeOH, 4 ml MeOH, 4 ml ultrapuur water) en vervolgens geladen met monster (aangepast op pH 4 met behulp van ijsazijn) met 2 druppels per seconde. Cartridges werden gespoeld (20 ml 0,01% waterig NH₄OH, 10 ml water, 4 ml pH 4 waterig ammoniumacetaat, 4 ml 20% MeOH), gecentrifugeerd (2 min, 1000 g) en geëluëerd (4 ml 0,1% NH₄OH in MeOH). Het extract werd onder een zachte stikstofstroom teruggebracht tot 600 µl. De extractie-efficiëntie was echter zeer laag voor PFAS met ultrakorte keten, slechts 1% trifluoroacetic acid (TFA), 6% trifluoromethane sulfonic acid (TFMS) en 8% perdfuoropropanoic acid (PFPrA) werden teruggevonden. Ter vergelijking: de recovery was goed voor de Σ PFAS-16 componenten in deze studie (68 - 101% recovery). Verliezen van zeer polaire PFAS tijdens extractie kunnen te wijten zijn aan de extra wasstap die is toegevoegd om anorganische fluoride te verwijderen. Op basis van deze ringtest werd besloten dat gezien de grote variatie in PFAS-klassen, één *fit-for-all* EOF-methode niet mogelijk is en een compromis van extractieprotocollen nodig zal zijn om het grootste aantal PFAS in verschillende matrices terug te vinden.

Door Gehrenkemper et al. werd een vergelijkende studie uitgevoerd tussen bepaling van EOF via CIC enerzijds en HR-CS-GFMS anderzijds [10]. Voor de SPE extractie werden **HLB-SPE-cartridges (OASIS®, Waters)** en een vacuümkamer (HyperSep™) gebruikt. De SPE-patronen werden gespoeld met 3,0 ml methanol en tweemaal met 3,0 ml van een aangezuurde waterige oplossing (gedeïoniseerd water aangezuurd met HNO₃ tot pH 2). De kleppen werden gesloten en de vaste fasen werden bedekt met 2,5 ml aangezuurde waterige oplossing (pH 2). Voorafgaand aan de extractiestap werd de pH-waarde van elk gefiltreerd monster met HNO₃ op pH 2 ingesteld. 250 ml van elk monster werd door de patronen opgezogen; de vaste fase werd tweemaal gespoeld met 3,0 ml van de aangezuurde waterige oplossing (pH 2) en 30 min vacuüm gedroogd. De geëxtraheerde verbindingen werden geëluëerd met 1 ml methanol. Eluaten werden vervolgens drooggedampt in een vacuümspinverdampersysteem (RVC 2-25 CDplus) en bewaard tot verdere analyse in een koelkast bij 4 ° C in het donker. Vóór de meting met HR-CS GFMS werden de monsters opnieuw opgelost in 1 ml methanol/water (1:1;v/v). Voor EOF-kalibratie werd een mengsel van methanol/water (1:1;v/v) als oplosmiddel gebruikt, resulterend in concentraties van 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 200, en 250 µg/L fluoride.

In de afgelopen jaren heeft vloeistofchromatografie in combinatie met tandem-massaspectrometrie (LC MS/MS) het vermogen aangetoond om analytisch een breed spectrum van PFAS te bestrijken. Daarentegen werden conventionele extractiemethoden die 10 tot 15 jaar geleden ontwikkeld werden, slechts geëvalueerd voor een beperkt aantal PFAS. Het doel van de studie van Kaiser et al. was om de voor- en nadelen van drie verschillende extractiemethoden te evalueren voor humane biomonitoring van 61 PFAS in serum- en placentaweefselmonsters: ion-pair vloeistof-vloeistofextractie, vaste fase-extractie (SPE), met behulp van hydrofiel lipofiel (HLB) of sorptiemiddelen voor zwakke anionenuitwisseling (WAX)[23]. Bovendien werden niveaus van EOF vergeleken tussen deze extractiemethoden via aangerijkte monsters. De resultaten toonden aan dat de prestaties, in termen van terugvinding, verschilden tussen de extractiemethoden voor verschillende PFAS; verschillende extractiemethoden resulteerden in verschillende EOF-concentraties, wat aangeeft dat de keuze van de extractiemethode belangrijk is voor doel-PFAS- en EOF-analyse (Figuur 4).



Figuur 4: De terugvindingen in % zijn gebaseerd op de vergelijking van het piekoppervlak van het monster met het piekoppervlak van de ijkstandaard. Voor alle stoffen en methoden $n = 3$, behalve voor PFUnDA, PFOcDA, PFNS, PFECHS, MeFOSE, EtFOSE, PFHxPA, 6:8 PFPiA, 8:8 PFPiA en 6:2 Cl-PFESA voor de ionenpaarmethode $n = 2$.

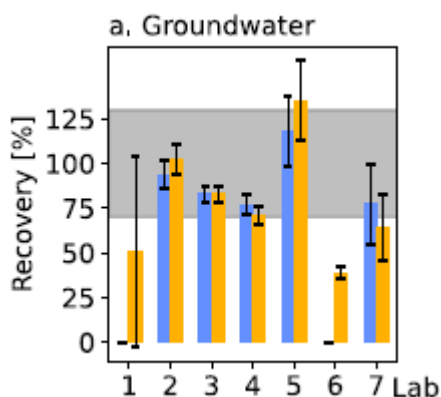
Kort samengevat liet de SPE-WAX de beste terugvindingresultaten zien voor de negen surrogaatstandaarden met massalabels met een gemiddelde van 75% (bereik: 65-84%)(zie Figuur 5). De ion-pair methode resulteerde in lagere gemiddelde recovery's van 51% (spreiding: 39%-73%). Hoewel de ionenpaarmethode vergelijkbare recovery's had met SPE-WAX en SPE-HLB voor PFSA's, werden lagere recovery's van PFCA's opgemerkt, vooral voor PFCA's met een korte keten.

Compound	Ion-pair (n = 3)			SPE-WAX (n = 3)			SPE-HLB (n = 3)		
	Recovery (%)	Signal effects (%)	conc. (ng/mL)	Recovery (%)	Signal effects (%)	conc. (ng/mL)	Recovery (%)	Signal effects (%)	conc. (ng/mL)
PFBA	54.4 (± 4)	- 3.2 (± 14)	2.0 (± 0.20)	83.9 (± 5)	2.4 (± 6)	2.0 (± 0.14)	53.3 (± 11)	34.5 (± 24)	2.0 (± 0.69)
PFPeA	42.0 (± 2)	- 2.0 (± 12)	1.6 (± 0.052)	65.6 (± 3)	8.1 (± 6)	2.0 (± 0.11)	51.0 (± 9)	27.2 (± 18)	2.0 (± 0.55)
PFHxA	47.0 (± 2)	- 14.1 (± 11)	1.5 (± 0.027)	68.8 (± 5)	11.0 (± 5)	1.9 (± 0.17)	59.2 (± 10)	7.5 (± 9)	2.0 (± 0.36)
PFOA	47.6 (± 2)	- 9.7 (± 10)	2.0 (± 0.056)	68.8 (± 3)	17.0 (± 7)	1.9 (± 0.14)	57.8 (± 9)	11.6 (± 9)	2.0 (± 0.37)
PFNA	46.1 (± 1)	- 6.4 (± 7)	2.0 (± 0.000)	71.3 (± 2)	11.2 (± 6)	2.0 (± 0.080)	59.4 (± 10)	3.0 (± 9)	2.0 (± 0.37)
PFDA	41.6 (± 2)	14.2 (± 15)	1.9 (± 0.062)	70.7 (± 2)	23.3 (± 7)	2.0 (± 0.095)	58.4 (± 10)	33.4 (± 10)	2.0 (± 0.36)
PFUnDA	39.5	13	2.0	67.6	22.7	2.0	56.4	24.7	2.0
PFHxS	72.8 (± 1)	- 12.2 (± 11)	1.9 (± 0.075)	72.4 (± 2)	15.1 (± 8)	1.9 (± 0.050)	62.2 (± 5)	27.5 (± 12)	1.9 (± 0.14)
PFOS	68.4 (± 6)	4.8 (± 15)	2.4 (± 0.24)	80.6 (± 1)	16.3 (± 8)	2.0 (± 0.091)	70.5 (± 6)	34.2 (± 15)	2.0 (± 0.20)

Figuur 5: De recovery's van de negen surrogaat standaarden en signaaleffecten in %, met standaarddeviatie tussen haakje n = 3 voor alle massa-gelabelde stoffen en methoden, behalve voor PFUnDA van de ion-pair-methode, n = 2

De gemiddelde recovery was vergelijkbaar tussen SPE-HLB (59%) en ion-pair (51%). De recovery van de SPE-HLB-methode waren echter iets hoger voor de PFCA, terwijl de ionenpaarmethode vergelijkbare terugvindingen liet zien voor PFSA's. De ionenpaarmethode bleek vergelijkbare recovery's te hebben met SPE-WAX voor PFSA's, maar niet voor PFCA's, met lagere gemiddelde recovery's van 24%. Dit is vooral aangetoond voor PFBA, waarvoor de recovery bijna 30% lager was, met behulp van de ionenpaarmethode in vergelijking met de SPE-WAX-methode. Deze resultaten zijn aannemelijk, aangezien is aangetoond dat SPE-WAX PFAA's met ultrakorte tot lange ketens in watermonsters kan vangen, vanwege de ionenuitwisselingscapaciteit, terwijl is aangetoond dat SPE-HLB lagere terugvinding heeft van verbindingen met een korte keten. De terugvinding van de ionenpaarmethode hangt af van de vorming van een stabiel ionenpaar tussen de doelanalyten en het ionenpaarreagens. Sommige PFAA's met een korte keten kunnen mogelijk geen stabiel ionenpaar vormen vanwege hun hydrofiele aard en sommige PFAA's met een lange keten kunnen bij voorkeur een interactie aangaan met matrixdeeltjes, wat resulteerde in lagere recovery.

Door Ruyle et al. werden in 2023 de resultaten van een internationale interlaboratoriumvergelijking gerapporteerd voor EOF op grondwater [27]. Door 2 laboratoria werd als SPE cartridge een Phenomenex PFAS WAX/GCB (6 mL, 200 mg/50 mg) gebruikt door de overige 5 laboratoria een Oasis WAX (6 mL, 150 mg, 30 µm). Het terugvindingspercentage van Wellington's PFAC-24PAR PFAS-mengsel in grondwater is weergegeven in onderstaande figuur. De balken vertegenwoordigen het gemiddelde percentage terugvinding, en de foutbalken geven de standaarddeviatie van de replicates weer (n = 3). De blauwe balken vertegenwoordigen de terugvinding berekend op basis van de concentratie van de spike gemeten op de CIC. Het gearceerde gebied vertegenwoordigt een ±30% terugvindingvenster dat over het algemeen als acceptabel wordt beschouwd voor target PFAS-analyse. Bijkomend werd vooral gewezen op het belang van het verwijderen van de anorganische fluoride bij SPE en de positieve bias op EOF als gevolg van residuele anorganische fluoride in het extract.



Figuur 6: resultaten van een internationale interlaboratoriumvergelijking gerapporteerd voor EOF op grondwater [27].

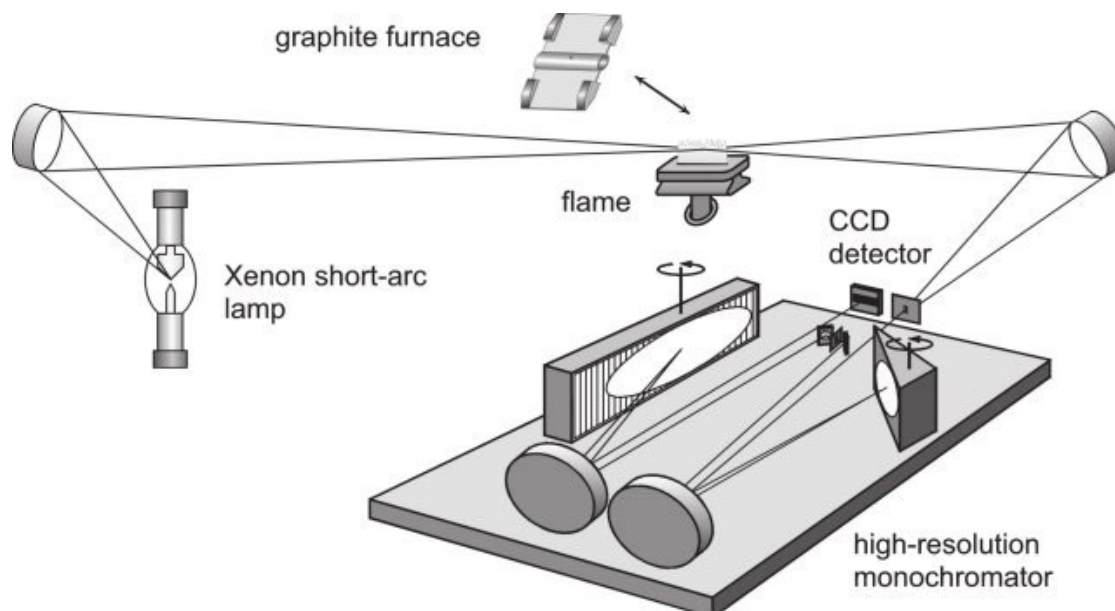
Voor de bepaling van de EOF in bodemonsters, werd door Simon et al. een snelle en eenvoudige monstervoorbereidingsmethode geoptimaliseerd op basis van extractie van organisch oplosmiddel (MeOH aangezuurd met 0,5% azijnzuur (v/v)) en HR-CS-GFMA-analyse [15]. Om de bias van de vastefase-extractie (SPE) weg te laten, werd een snelle en eenvoudige SPE-vrije extractiemethode geoptimaliseerd. De ontwikkelde extractiemethode bestaat uit een vloeistof-vaste stof extractie met aangezuurde methanol zonder extra SPE. Vier extractiestappen waren representatief om een groot deel van de EOF te bepalen (>80% van acht extracties). Dit werd aangetoond op basis van drie PFAA-teststoffen die verschillende polariteit en functionele groepen omvatten : nonafluor-1-butaansulfonzuur (PFBS), perfluoropentaanzuur (PFPeA), perfluorooctaanzuur (PFOA). Vergelijking van de geoptimaliseerde methode met en zonder een extra SPE-stap onthulde een drastische onderschatting van EOF-concentraties met SPE. Deze resultaten geven aan dat eerdere somparameterstudies die op SPE (vooral WAX SPE) waren gebaseerd, opnieuw moeten worden geëvalueerd. Als alternatieve methode kan MeOH:MTBE-combinatie aangezuurd met 0,5% azijnzuur (v/v) worden gebruikt in plaats van MeOH aangezuurd met 0,5% azijnzuur (v/v) voor extractie. Bepaalde EOF-concentraties van beide methoden waren vergelijkbaar, maar voor de meeste van de geteste monsters werden lagere EOF-waarden verkregen met MeOH:MTBE, terwijl deze extractie wel als voordeel heeft dat er geen co-extractie van anorganisch fluoride werd waargenomen. Daarom heeft de MeOH:MTBE-methode de voorkeur in vergelijking met de MeOH-extractiemethode wanneer hoge extraheerbare anorganische fluorideconcentraties worden verwacht.

2.3. BEPALING VAN FLUOR A.D.H.V. HR-CS-GF MAS

Fluor is het meest elektronegatieve element met een zeer hoog ionisatiepotentieel van 17,42 eV en de resonantielijnen bevinden zich in het vacuüm-UV-bereik onder 100 nm. Daarom is het gebruik van spectroscopische methoden zoals optische emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP OES) of atoomabsorptiespectrometrie (AAS) niet haalbaar voor de rechtstreekse bepaling van fluor. Evenzo is inductief gekoppelde plasma-massaspectrometrie (ICP-MS) ook niet in staat om fluor te bepalen, omdat het ionisatiepotentiaal van het argonplasma onvoldoende is om dit element significant te ioniseren.

Met de introductie van hoge resolutie continuüm bron-atoomabsorptiespectrometrie (HR-CS AAS), werd het echter mogelijk om niet-metalen, zoals fluor, te bepalen [16]. Elektronenexcitatie spectra van diatomische moleculen zoals AlF, die worden aangetroffen in het UV- en zichtbare bereik van het spectrum, worden gekenmerkt door een uitgesproken fijne rotatiestructuur [17]. De

spectrometers die normaal worden gebruikt voor klassieke AAS zijn niet in staat om deze fijne structuur op te lossen, wat resulteert in spectrale interferenties en achtergrondcorrectiefouten wanneer ze worden toegepast voor MAS, zodat deze benadering nooit algemene acceptatie heeft gevonden. De ontwikkeling en commerciële beschikbaarheid van apparatuur voor continuübron AAS met hoge resolutie (HR-CS AAS) heeft echter een nieuw licht geworpen op de bepaling van niet-metalen met behulp van MAS. Het belangrijkste voordeel van deze techniek is de hoge resolutie die wordt gegeven door de dubbele monochromator met een prisma voor pre-dispersie en een echellerooster die de fijne structuur van de moleculaire banden bijna volledig oplost, terwijl tegelijkertijd spectrale interferentie en achtergrondcorrectie fouten worden vermeden.



Om de beste gevoeligheid te verkrijgen met MAS voor de indirecte bepaling van niet-metalen, is het noodzakelijk om de omstandigheden te optimaliseren om de vorming van het diatomische molecuul te bevorderen. Het is wenselijk om een molecuul te kiezen met een bindingssterkte groter dan 500 kJ mol^{-1} om de stabiliteit bij verhoogde temperaturen te garanderen. Dit diatomische molecuul absorbeert energie in de vorm van licht; roterende en vibrerende moleculaire modi worden geëxciteerd en dienen als een analytisch signaal. De bepaling van fluor met HR-CS MAS werd voor het eerst gerapporteerd door Huang et al. met behulp van de absorptie van het GaF-molecuul bij $211,248 \text{ nm}$ in een lucht-acetylenevlam [18]. Heitmann et al. gebruikten hetzelfde molecuul en dezelfde golflengte voor de bepaling van F in een zinkerts-CRM en een eencellig eiwit-CRM in een grafietoven (GF)[19]. Gleisner et al. probeerden de bepaling van F door HR-CS GF MAS van het GaF-molecuul te optimaliseren door verschillende modifiers toe te voegen, wat resulteerde in een verhoogde gevoeligheid en robuustheid, maar ten koste van een complexere procedure [16]. Deze auteurs bepaalden F in verschillende natuurlijke en mineraalwatermonsters, en later ook in tandpasta. In de meeste van de vroege toepassingen van HR-CS MAS voor de bepaling van fluor, had GaF de voorkeur als doelmolecuul boven AlF vanwege het smallere profiel van de GaF-band bij $211,248 \text{ nm}$, de relatieve vrijheid van spectrale interferentie en de hoge gevoeligheid.

Het detectievermogen voor fluorbepaling met MAS hangt af van een hoge absorptiecoëfficiënt, die direct verband houdt met de overgangswaarschijnlijkheid tussen de energieniveaus van het molecuul in gasvormige toestand. De concentratie van een molecuul in gasvormige toestand hangt voornamelijk af van zijn dissociatie-energie, en hoe hoger de bindingsdissociatie-energie, hoe thermisch stabiel het molecuul is. Over het algemeen kan worden verwacht dat moleculen met

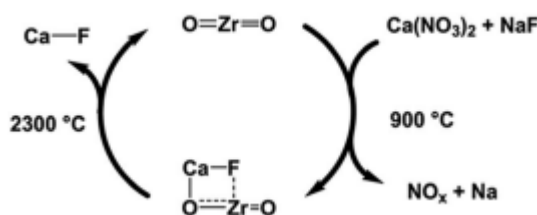
bindingsdissociatie-energieën van meer dan 500 kJ mol^{-1} met succes kunnen worden gebruikt voor MAS [16].

Een typisch temperatuurprogramma om moleculaire absorptie te meten bestaat uit drie hoofdfasen: drogen en pyrolyse, die hetzelfde zijn als in AAS, en molecuulvorming of verdamping in plaats van atomisatie in AAS. Tijdens het drogen en pyrolyse moeten analytverliezen worden voorkomen door de temperaturen te optimaliseren en modifiers toe te passen. Het belangrijkste doel van de molecuulvormende fase is om een hoge dichtheid van het gewenste molecuul in het absorptievolume te creëren door een voldoende hoeveelheid van het molecuulvormende reagens toe te voegen en de optimale temperatuur toe te passen, hoog genoeg om het molecuul te maken en laag genoeg om het niet te snel te verwijderen uit het absorptievolume als gevolg van verhoogde diffusie.

Matrix -analytmodificatie is de toevoeging van een reagens - de modifier - in overmaat aan de te meten oplossing in grafietoven atomaire absorptiespectrometrie (GF AAS) om het analytelement om te zetten in een fase met hogere thermostabiliteit en/of om de vluchtigheid te vergroten van interferenten. Het doel van analyt- en matrixmodificatie in GF AAS is om pyrolysetemperaturen mogelijk te maken die hoog genoeg zijn om het grootste deel van de interferenten te verwijderen tijdens thermische voorbehandeling van het monster zonder enig analytelement te verliezen voorafgaand aan de atomisatiefase. Chemische modifiers worden aldus gebruikt in grafietoven atomaire absorptiespectrometrie om het thermochemische gedrag van zowel de analyt als de monstermatrix te veranderen. Chemische modifiers kunnen helpen bij de analyse door het gedrag van het analytelement te veranderen, waaronder:

1. Stabiliseren van vluchtige analyten bij hogere temperaturen. Hierdoor kan een hogere voorbehandelings temperatuur worden gebruikt, waardoor sommige, zo niet alle storingen kunnen worden geëlimineerd.
2. Verhoging van de vluchtigheid van de analyt tijdens atomisatie. Hierdoor kan een lagere atomisatietemperatuur worden gebruikt, wat kan helpen om de analyt vóór de monstermatrix te atomiseren. Dit kan het achtergrondsignaal tijdens de atomisatie verminderen.
3. Verhoging van het analytsignaal. Voor dit effect worden vaak mengsels van palladiumnitraat-magnesiumnitraat (Pd-Mg) gebruikt. Dit verbetert de signaal-ruisverhouding van de meting, waardoor de precisie en nauwkeurigheid van het analytische resultaat worden verbeterd.

Metalen zoals Pt, Rh, Ru, Ir, W, Ta en Zr zijn op grote schaal gebruikt als permanente modifiers in atomaire absorptiespectrometrie (AAS) van grafietovens. Op veel verschillende manieren katalyseren ze chemische reacties en bevoordelen ze atomisatie die anders niet mogelijk is. Door het gebruik van chemische modificaties worden reacties in grafietovens gekatalyseerd, verbeterd en gestabiliseerd. De molecuulvorming van fluoriden en enkele andere moleculen zoals SrCl , CaBr , P_2 , CS en SnS worden verbeterd door zirkonium als permanente modificatie te gebruiken. Zirkonium beschermt onder andere het grafietoppervlak tegen chemische degradatie bij hoge temperaturen vanwege het hoge kookpunt ($T > 4000 \text{ }^\circ\text{C}$). Door Abad et al. werd het werkingsmechanisme van permanente zirkoniummodificatoren voor grafietovens bestudeerd voor de bepaling van CaF (Figuur 7)[25]. Op basis van deze experimentele resultaten werd de structuur van een met zirkonium gecoate grafietoven opgehelderd als kubieke ZrO_2 , tenminste op het oppervlak waar het katalytische proces plaatsvindt. De molecuulvorming van CaF is een zeer selectief heterogeen katalytisch proces dat wordt geactiveerd door ZrO_2 bij hoge temperaturen met de vorming van een tussenmolecuul $\text{ZrO}(\text{OCaF})$. Om deze reden werkt Ca zowel als een molecuulvormend middel en als een chemische modifier.



Figuur 7: Voorgesteld mechanisme voor de vorming van CaF-moleculen in een grafietbuis met ZrO_2 als katalysator

Bij de bepaling van F via vorming van GaF wordt Pd gebruikt als chemische modifier, om te voorkomen dat vluchtige F- en Ga-species eerder verdampen. De belangrijkste rol van Pd (en andere platinagroepmetalen) is dus het stabiliseren van de analyt [21]. Het stabilisatiemechanisme van Pd werd besproken door Ortner et al. [20], waarin wordt voorgesteld dat eerst intercalatieverbindingen van Pd worden gevormd, gevolgd door een activering van de geïntercaleerde palladiumatomen door de π -elektronen van het grafietrooster. Palladium geïntroduceerd als het nitraat wordt geïntercaleerd als PdO , dat wordt omgezet in Pd bij temperaturen hoger dan $800\text{ }^\circ\text{C}$. Naast Pd kunnen andere modifiers worden toegevoegd om de performanties van Pd te verbeteren. Aangezien wordt aangenomen dat de Pd (0)-vorm de actieve vorm is, is het toevoegen van reductiemiddelen een optie. Mg is een veel voorkomende combinatie met Pd. Het kan de distributie van Pd in het platform verbeteren, maar het kan vooral reageren met anionen en ongewenste reacties voorkomen. Dat is de reden waarom het gebruik van Pd en Mg doorgaans wordt voorgesteld als universele modifier.

Ook het gebruik van natriumzouten als extra modifier werd onderzocht om verliezen van fluor in de vorm van HF tijdens de droog- en pyrolysefasen te voorkomen. Vanwege de hoge thermische stabiliteit van NaF kon een versterking van de GaF-molecuulvorming worden waargenomen, resulterend in een vertraagde verdamping na het verschijnen van galliumatomen. De beste resultaten werden gevonden met organische natriumzouten, zoals natriumacetaat of oxalaat. Dit kan worden verklaard door de ontleding van het organische anion met de vorming van CO, dat reducerende eigenschappen heeft en de vorming van vluchtig GaO zou kunnen remmen. Natriumacetaat werd gekozen voor verdere experimenten door Gleisner et al. omdat het, met een dissociatietemperatuur van $324\text{ }^\circ\text{C}$, de hoogste thermische stabiliteit heeft van de onderzochte N-zouten [16].

Tijdens de optimalisatie van de GaF metingen werd een continue afname van het absorptiesignaal van het GaF-molecuul met de tijd waargenomen. De absorptie keerde echter terug naar de oorspronkelijke waarde na het opnieuw coaten van het platform met zirkonium. Er werd echter een signaaldepressie opgemerkt wanneer Zr werd toegevoegd samen met het monster en de NaAc-modifier, waarschijnlijk vanwege de competitieve vorming van het stabielere ZrF in vergelijking met GaF. Daarentegen werd een toename in gevoeligheid verkregen wanneer de Zr-modifier samen met de Pd-modifier werd toegevoegd vóór elke monsterinjectie en thermisch werd voorbehandeld met een temperatuurprogramma. In dit geval is de ZrC de meest stabiele verbinding zoals ook beschreven door Ortner et al. [20] en zou op dezelfde manier kunnen worden gevormd als in het coatingproces, maar wordt op deze manier een nieuwe laag gevormd vóór elke introductie van het monster.

Door Gehrenkemper et al. werd een vergelijkende studie uitgevoerd tussen bepaling van EOF via CIC enerzijds en HR-CS_MAS anderzijds [10]. De HR-CS-GFMA-metingen werden uitgevoerd volgens een protocol van Metzger et al. [9]. Met zirkonium beklede grafietovens met PIN-platforms werden

vooreerst geprepareerd en geconditioneerd. Absorptie van in situ gevormd GaF in de grafietoven werd gemeten bij een golflengte van 211,248 nm. Injectie van zowel het monster als modifiers werd als volgt uitgevoerd: 2 µL gedeïoniseerd water, 16 µL monster, 9 µL 1 g/L galliumoplossing, 3 µL 10 g/L natriumacetaatoplossing, 3 µL modificatiemengsel (bestaande uit 0,1% (v/v) palladium, 0,05% (v/v) magnesiummatrixmodifier en 20 mg/L zirkoniumstandaard) en 2 µL gedeïoniseerd water. Om verrijking van de analyten door verdamping van oplosmiddelen te voorkomen, werd elk monstervat bedekt met Parafilm®. Monsters werden gemeten in instrumentale drievoud.

Bij de bepaling van gefluoreerde drugs met behulp van HR-CS-MAS werden volgende instellingen gebruikt door Gawor et al. [22]. De metingen werden uitgevoerd door Zr toe te passen als permanente modifier en een gemengde Pd/Zr-modificator, en voorafgaand aan elke monsterinjectie thermisch voor te behandelen samen met het Ga-reagens bij 1100 °C. Natriumacetaat en Ru (III) nitrosylnitrat werden gebruikt als aanvullende modificatoren die samen met het monster werden geïnjecteerd. Er werd een maximale pyrolysetemperatuur van 550 °C gebruikt en de optimale temperatuur voor het vormen van moleculen was 1550 °C. Het geïnjecteerde volumemonster was 20 µL.

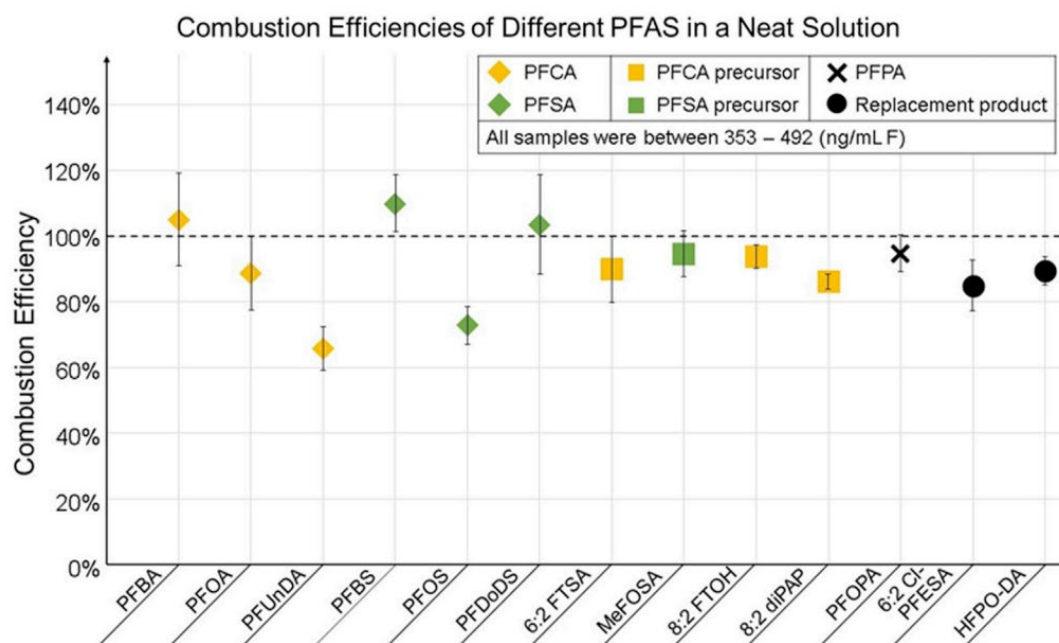
Om niet-metalen te bepalen met behulp van HR-CS-MAS, is er echter nood aan bijkomend onderzoek naar de manier waarop de verschillende modificatoren en molecuulvormende middelen een interactie aangaan met de analyt [21]. Er moet namelijk rekening mee worden gehouden dat eerdere onderzoeken naar chemische modificatie voornamelijk werden uitgevoerd om de beste manieren te onderzoeken om de atomisatie van metalen te bereiken. Daarom is er niet zo veel informatie over situaties waarin de analyt een niet-metaal is, en een molecuul in de gasfase vormen het uiteindelijke doel is. Het is niet zo duidelijk – bijvoorbeeld bij gebruik van een klassieke combinatie van modifiers (bijv. Pd en Mg), plus Ca als molecuulvormend middel - welk element zal interageren met het niet-metaal, en of het beoogde molecuul eerst in de vaste fase of pas later in de gas fase zal worden gevormd.

2.4. VERBRANDINGSEFFICIËNTIE VAN PFAS

2.4.1. COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY - FLUORRESPONSFACTOREN

Voor de volledigheid en latere vergelijking met HR-CS-GF-MAS zijn een aantal onderzoeken waarbij de verbrandingsefficiëntie van verschillende PFAS bij het gebruik van CIC hieronder samengevat.

Er is slechts beperkt werk verricht om de verbrandingsefficiëntie van verschillende PFAS te bepalen, en vaak wordt aangenomen dat ze constant zijn. Bij het gebruik van CIC voor de bepaling van EOF, wordt aangenomen dat de verbrandingsefficiëntie (conversie van PFAS's naar HF tijdens hydropyrolyse) voor verschillende analyten hetzelfde is. Milieumonsters bevatten echter vaak meerdere PFAS naast PFOA. Hoewel deze kalibratiemethode geschikt zou moeten zijn voor het beoogde doel, werd door Aro et al. onderzoek verricht naar de verbrandingsefficiëntie van verschillende PFAS bij de CIC-analyse [12]. Hiertoe werd een selectie van PFAS in drievoud geanalyseerd. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in Figuur 8.



Figuur 8: Relatieve verbrandingsefficiëntie van geselecteerde PFAS; gemiddelde van 3 herhaalde metingen, foutbalken komen overeen met standaardafwijking [12]

De verbrandingsefficiënties voor dit experiment werden verkregen door de gemeten concentratie (berekend met behulp van een kalibratiecurve die is opgesteld op basis van een afzonderlijke PFOA-standaard) te delen door de voorbereide concentratie. De gemiddelde verbrandingsefficiëntie varieerde van 66% (perfluorundecaanzuur [PFUnDA]) tot 110% (PFBS). Van de 13 verbindingen hadden er 3 een verbrandingsrendement van meer dan 100% (PFBS, 110%, perfluorbutaanzuur [PFBA, 105%] en perfluordodecaansulfonzuur [PFDoDS, 103%]). Vier van de verbindingen hadden verbrandingsrendementen tussen 90 en 100%: N-methylperfluoro-octaansulfonamide (MeFOSA, 95%), perfluorooctylfosfonzuur (PFOPA, 95%), 8:2 fluorotelomeeralcohol (8:2 FTOH, 94%), en 6:2 fluorotelomeersulfonzuur (6:2 FTSA, 90%). Verder vielen 4 verbindingen in het volgende deciel: PFOA (89%), hexafluorpropyleenoxidedimeerzuur (HFPO-DA, 89%), 8:2 diPAP (86%) en 6:2 gechloteerde polyfluorethersulfonaat (6:2 Cl-PFESA, 85%). De laagste verbrandingsefficiëntie werd waargenomen voor PFOS (73%) en PFUnDA (66%). De standaarden die voor deze monsters werden gebruikt, werden ook geanalyseerd op hun anorganische fluorgehalte met behulp van directe injectie op de IC; er werden geen kwantificeerbare hoeveelheden IF gevonden.

Wang et al. identificeerde de ketenlengte niet als iets dat de verbrandingsefficiëntie van PFSA veranderde (ze testten perfluorhexaansulfonzuur [PFHxS] en PFOS)[14]. Dit werd bevestigd door de resultaten van dit onderzoek, aangezien er geen verband leek te zijn tussen de PFSA-ketenlengte en de verbrandingsefficiëntie. Tegelijkertijd nam het verbrandingsrendement van perfluoralkylcarbonzuren (PFCA's) af met toenemende ketenlengte (C4 – 105%; C8 – 89%; C11 – 66%). Tegelijkertijd was het verbrandingsrendement van 8:2 diPAP 86%, een verbinding met 16 geperfluoreerde koolstoffen. Deze resultaten suggereren dat verschillende functionele groepen resulteren in verschillende thermische degradatieprofielen. De verbrandingsefficiëntie van perfluoralkylzuur (PFAA)-precursoren die in deze studie zijn opgenomen, hadden een hoge verbrandingsefficiëntie (86-95%), wat suggereert dat CIC niet resulteert in een grote onderschatting van het PFAA-precursorgehalte. Evenzo hadden de PFOS- en PFOA-vervangingsproducten een hoge gemiddelde verbrandingsefficiëntie (87%), wat suggereert dat CIC geschikt is om ze in

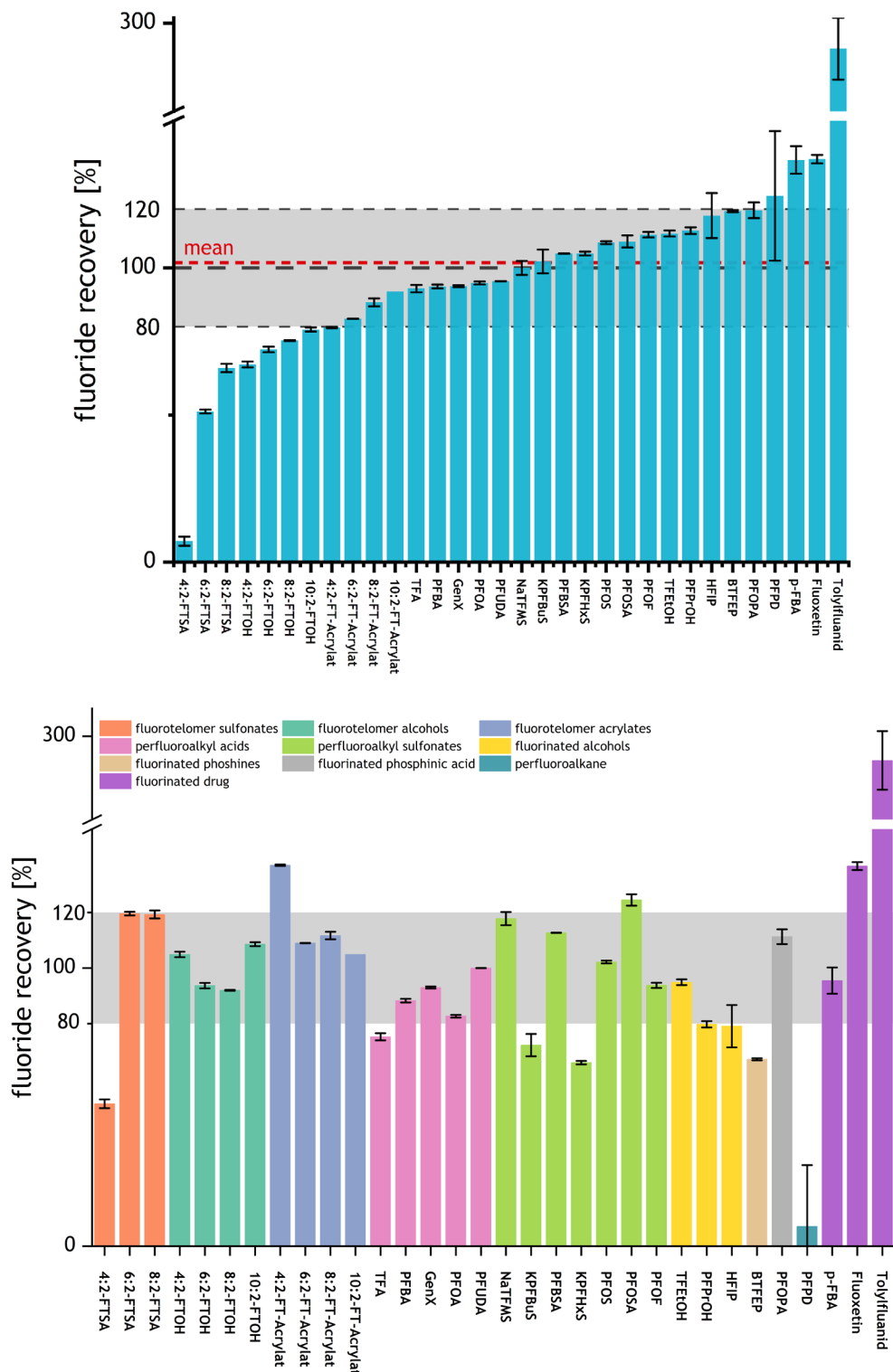
omgevingsmonsters te meten. Hoewel de resultaten in Figuur 8 de geschiktheid van CIC voor het meten van 13 verschillende PFAS laten zien, is het aantal potentiële analyten in omgevingsmonsters enkele ordes van grootte hoger. Het is niet mogelijk om het verbrandingsrendement voor alle PFAS te bepalen, maar voor tientallen PFAS zijn standaarden beschikbaar (Figuur 9, Wellington Laboratories, 2016). Daarom moet worden gestreefd naar een beter begrip van hun gedrag tijdens CIC-analyse. Hieronder vallen ook gefluoreerde geneesmiddelen en landbouwchemicaliën, omdat vaak wordt vermoed dat ze deel uitmaken van de niet-geïdentificeerde organofluorfractie.

REAGENT or RESOURCE	SOURCE	IDENTIFIER
Chemicals, peptides, and recombinant proteins		
Fluoride standard solution	Merck KGaA	Cat#1.19814.0500
Anion multi-element standard I	Merck KGaA	Cat#1.11437.0500
Perfluorooctanoic acid (>96%)	Aldrich	CAS 335-67-1
Perfluoro-n-butyric acid (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#PFBA
Perfluoro-n-[1,2-13C2]octanoic acid (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#M2PFOA
Perfluoro-n-[1,2-13C2]undecanoic acid (>98%)	Wellington Laboratories	M7PFUDa
Potassium perfluoro-1-butanedisulfonate (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#L-PFBS
Sodium perfluoro-1-[13C8]-octanesulfonate (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#M8PFOS
Sodium perfluoro-1-dodecanedisulfonate (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#L-PFDS
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate (6:2) (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#6:2FTS
N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#N-MeFOSA-M
2-Perfluorooctyl ethanol (8:2) (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#FOET
Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)phosphate (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#8:2diPAP
Perfluorooctylphosphonic acid (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#PFOPA
Potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#9Cl-PF3ONS
2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)propanoic acid (>98%)	Wellington Laboratories	Cat#HFPO-DA

Figuur 9: commercieel verkrijgbare standaarden PFAS

Om bij benadering een schatting te krijgen van de terugvinding van de CIC-analyse, werd door Roesch et al. de terugvinding van geselecteerde PFAS-standaards met regelmatige tussenpozen uitgevoerd [28]. Hiertoe werden methanoloplossingen van in totaal 32 verschillende PFAS-standaarden bereid ($c(F) = 1 \text{ mg/L}$) en afzonderlijk verbrand en geanalyseerd met CIC.

De toegestane tolerantiegrens, aangegeven als een grijs gearceerd gebied in Figuur 10, is $\pm 20 \%$ afwijking van 100% . De analyse toont aan dat 21 van de 32 bestudeerde verbindingen binnen dit bereik lagen. Met de CIC-methode werd een nauwkeurigheid van $80\text{--}120 \%$ bereikt voor twee derde van de analyten. Een opvallende uitschieter was perfluoropentadecaan (PFPD), dat slechts een terugvindingspercentage van 7% had door zijn zeer lage oplosbaarheid in methanol. Daarentegen werd voor het mono-gefluoreerde houtconserveermiddel tolylfluoride een uitzonderlijke overdeterminatie van 291% gevonden. Over het algemeen vertoonden de drievoudige injecties van de andere analyten zeer kleine relatieve standaardafwijkingen tussen $0,04\text{--}7,62 \%$. Deze resultaten tonen de robuustheid aan in de context van meetonzekerheden. Opmerkelijk is dat de meeste PFAS met een lage terugvinding vluchtige stoffen waren. Om de terugvinding te verbeteren, werd de verbrandingsprocedure herhaaldelijk gecontroleerd en het verbrandingsprogramma aangepast door de transportsnelheid van het monsterbootje te verlagen.



Figuur 10: terugvindingswaarden via verbranding van methanol PFAS-referentieoplossingen (1 mg/L) met CIC, gesorteerd op fluorideterugvindingswaarde (boven) en op verbindingssklasse (onder). Foutbalken geven de relatieve standaarddeviaties van dubbele injecties weer [28].

2.4.2. HR-CS-GF MAS - FLUORRESPONSFACTOREN

Naast de molecuulvormer worden er verschillende andere modificatoren gebruikt tijdens fluoranalyse via HR-CS-GFMAS (zie hierboven). Deze modificatoren worden gebruikt voor analytstabilisatie of matrixvervluchtiging tijdens de analyse run. Tijdens het HR-CS-GFMAS tijd-temperatuurprogramma worden gewoonlijk meerdere droogstappen (verdamping van oplosmiddel) gebruikt voor matrixscheiding tijdens pyrolyse en GaF-vorming tijdens de verdampingsstap. Aangezien PFAS gevoeliger zijn voor verdamping in vergelijking met anorganisch fluor, bijvoorbeeld kookpunt(PFOA) =192,4 °C en kookpunt(NaF) =1704 °C, is een zorgvuldige optimalisatie van modificatoren en het tijd-temperatuurprogramma verplicht. Bovendien vereist de verschillende vluchtigheid van PFAS-verbindingen zorgvuldige optimalisatie om vergelijkbare instrumentele fluorresponsfactoren van verschillende PFAS-soorten te bereiken om de nauwkeurigheid van de methode te verbeteren.

In deze context wordt een optimale modifier geselecteerd op basis van verschillende factoren: i) geschikte analyt- modifier-interactie of matrix- modifier-interactie voor verhoogde analytstabiliteit of verlaagde matrixstabiliteit, ii) juiste menging van de modifier met analyt en monstrematrix, en iii) achtergrondreductie van analyt in de modifieroplossing. Verder kunnen er verschillende technieken voor de introductie van de modifier worden onderscheiden: i) gelijktijdige injectie van modifier en monster, en ii) voorinjectie (voorbehandeling) van de modifier op de grafietoven met optionele droging van de modifier voorafgaand aan de injectie van het monster.

In het algemeen kunnen twee soorten modificatoren worden onderscheiden: i) permanente modificatoren die worden gebruikt voor het coaten van grafietbuizen en ii) modificatoren in oplossing die herhaaldelijk worden toegevoegd voor elke analyse. Voor permanente modificatoren worden vaak carbidevormende elementen zoals Zr, W, Ta gebruikt, die meestal worden toegepast met een drogende voorbehandelingsstap voorafgaand aan de injectie van het monster. Carbidevormende elementen, zoals Zr, voorkomen dat het oppervlak van de grafietbuis chemisch wordt aangetast bij hoge temperaturen. Daarom wordt gesuggereerd dat ze carbiden en oxiden vormen met een hoge thermische stabiliteit (kookpunten >4000 °C). In een studie van Abad et al. werd een mechanisme voor fluoranalyse via CaF met Zr als permanente modifier voorgesteld waarbij ZrO_2 fungeert als heterogene katalysator. Daarom wordt een tussentoestand van $\text{ZrO}(\text{OCaF})$ geactiveerd na een pyrolytische stap, en bij hogere temperaturen komt CaF vrij uit het met zirkonium beklede grafietoppervlak. Het is echter onwaarschijnlijk dat dit mechanisme volledig kan worden toegepast op de analyse van fluor gebonden in organische moleculen, omdat C-F bindingsplitsing niet snel plaatsvindt tijdens de droogstappen (met $T < 120$ °C) vanwege de hoge bindingsenergieën. Hier zouden mogelijke analyt-modifier interacties kunnen berusten op verschillende mechanismen of alleen van toepassing zijn bij fluormineralisatie/atomisatie tijdens pyrolyse/verdamping (met $T > 200$ °C). Naast permanente modificatoren worden platinagroep-metalen vaak gebruikt als modificatoren in oplossing tijdens HR-CS-GFMAS analyse. De interacties van deze modificeerders vinden plaats tot 10 µm in het grafietoppervlak, wat het gevolg is van vloeistofpenetratie. Afhankelijk van de verschillende technieken die gebruikt worden om de modificatoren in te brengen, wordt de effectiviteit van de interactie tussen analyt en modifier beïnvloed. Impregnatie of elektrolyse van modificatoren uit de platinagroep zijn bijvoorbeeld voordeliger dan dichte coatings. Voor palladium (de meest gebruikte modifier in oplossing) wordt een stabilisatiemechanisme voorgesteld waarbij eerst een intercalatieverbinding tussen Pd en analyt wordt gevormd, gevolgd door een activering van het geïntercaleerde PdO (wanneer het als nitraat wordt ingebracht) door de π -elektronen van het grafiet. Voor GaF-analyse kon PdO alleen worden gestabiliseerd tot een temperatuur van $T \leq 250$ °C. Daarom is Pd mogelijk geen geschikte modifier voor stabilisatie bij pyrolysetemperaturen ($T > 250$ °C), wat leidt tot vervluchtiging van GaF vóór de verdampingsstap. Nogmaals, voor PFAS-analyse is dit mechanisme mogelijk niet volledig toepasbaar en kan de interactie tussen Pd en organofluorines, aanwezig tijdens de droog- en pyrolysestappen,

enorm verschillen. Naast modificatoren uit de platinagroep worden aardalkali-elementen (bijv. Mg) vaak gebruikt als modificatoren in oplossing. In een studie van Tsunoda et al. werd een drastische toename van de gevoeligheid voor fluoranalyse op basis van ALF-vorming aangetoond met behulp van een Mg-modificator. Modificeerders op basis van aardalkaliën hebben echter het nadeel dat ze corrosief zijn voor grafietonderdelen, wat leidt tot een kortere levensduur van grafietbuizen.

Ondanks de uitdagingen die gepaard gaan met de analyse van PFAS-somparameters via HR-CS-GFMAS, wordt de techniek gekenmerkt door zijn relatief korte analysetijden, hoge gevoeligheid en hoge precisie.

Door Simon et al. werd rekening houdend met bovenstaande bevindingen, een optimalisatie van PFAS-analyse op basis van HR-CS-GFMAS uitgevoerd [29]. De optimalisaties waren specifiek gericht op het egaliseren van de species-respons van individuele PFAS - dus het streven naar een species-onafhankelijke fluorrespons. Daarbij was de studie ook gericht op het verbeteren van de gevoeligheid en nauwkeurigheid bij de analyse van PFAS-somparameters.

In totaal werden 24 PFAS uit 6 verbindingssklassen gebruikt voor de optimalisatie van de methode. Standaarden werden besteld bij Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Duitsland), J&K Scientific (J&K Scientific GmbH, Marbach, Duitsland) en Wellington Laboratories (Wellingtontories, Ontario, Canada), en waren afkomstig uit verschillende groepen, waaronder perfluorcarbonzuren (PFCA's), perfluorsulfonzuren (PFSA's), fluortelomeeralcoholen (FTOH's), fluoralkylether carbonzuren (FECA's), fluoralkylether sulfonzuren (FESA's), fluoralkylamiden (FOSA's) en fluoralkylfosfaatdiesters (diPAP's).

1. PFCAs: heptafluorobutyric acid (PFBA), perfluoropentanoic acid (PFPeA), perfluororhexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), and perfluorodecanoic acid (PFDA).
2. PFSAs: perfluorobutanesulfonic acid (PFBS), perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS), and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS).
3. FTOHs: included 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol (4:2 FTOH), 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-octanol (6:2 FTOH), 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol (8:2 FTOH), and 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol (10:2 FTOH).
4. FECAs/FESAs: 2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3- heptafluoropropoxy)propanoic acid (HFPO-DA), sodium dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate (ADONA), and potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate (9Cl-PF3ONS).
5. FOSAs: N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide (N- EtFOSA-M), N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid (N- EtFOSAA), N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide (N-MeFOSA-M), and N-methylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid (N- MeFOSAA).
6. DiPAPs: sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) phosphate (6:2 diPAP), and sodium bis(1H,1H,2H,2H- perfluorodecyl)phosphate (8:2 diPAP).

De HR-CS-GFMAS analyse werd uitgevoerd met behulp van een ContrAA 800 van Analytik Jena (Jena, Duitsland), bestuurd door de ContrAA Software. Voor elke meetdag werden alle grafietonderdelen en ovenvensters gereinigd met ethanol, wat nodig is om lage achtergrondwaarden te genereren. Er werden grafietovens gebruikt die waren uitgerust met een PIN-platform gecoat met zirkonium. Daarom werd 35 µl van een zirkonium stockoplossing ($\beta(\text{Zr})$ 1 g/L) geïnjecteerd en het verwarmingsprogramma zoals weergegeven in Tabel 1 toegepast (coating zes keer herhaald).

Tabel 1: Tijd-temperatuur-programma voor Zr-coating

Time-Temperature-Program for Zr coating (injection of 35 μL ; 6 times repeated) for fluorine analysis via GaF using HR-CS-GFMS.

Step	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Ramp [$^{\circ}\text{C s}^{-1}$]	Hold time [s]
Drying I	75	5	20
Drying II	85	3	30
Drying III	95	3	30
Drying IV	100	5	20
Drying V	350	50	5
Drying VI	1100	300	10
Vaporization	2200	1500	8
Cooling	2400	NP	4

De geoptimaliseerde procedure ontwikkeld voor de analyse van PFAS met HR-CS-GFMS met detectie via GaF is samengevat in Tabel 2. De methode omvat de injectie en depositie van de molecuulvormende stof en modificatoren vóór de injectie en verdamping van monsteroplossingen. De geoptimaliseerde methode gebruikt een modifieroplossing bestaande uit $\beta(\text{Ga})$ 0,67 g/L, $\beta(\text{Pd})$ 0,33 g/L, $\beta(\text{Mg})$ 0,33 g/L en $\beta(\text{Zr})$ 0,33 mg/L. Voor de voorbehandeling van het drogen van de modifier werd een volume van 30 μL van de modifieroplossing gebruikt. Voor de monsterinjectie werd een volume van 10 μL van een methanoloplossing gebruikt.

Naast de injectie van modificatoren en de analyse van monsteroplossingen werd een driftcorrectie gebruikt om te corrigeren voor bijvoorbeeld mogelijke fluctuaties in intensiteiten van de stralingsbron tijdens de metingen of koolstofverlieseffecten. Daarom werd voor deze correctie een PFOA-oplossing met $\beta(\text{F})$ 250 $\mu\text{g/L}$ gebruikt en geanalyseerd. Een enkele correctieanalyse met PFOA was daarom voldoende vóór elke analyse (in drievoud) van een monster. Vervolgens werd het quotiënt van geïntegreerde extincties gebruikt om een gecorrigeerde extinctiewaarde te berekenen die voor de evaluatie van de gegevens werd gebruikt.

Tabel 2: Geoptimaliseerd tijd-temperatuurprogramma voor fluoranalyse via GaF met HR-CS-GFMS met modifier voorbehandeling (injectie: 30 μL modifier-mengsel en 10 μL monsteroplossing).

Optimized Time-Temperature-Program for fluorine analysis via GaF using HR-CS-GFMS utilizing modifier pre-treatment (injection: 30 μL of the modifier-mix and 10 μL of a sample solution).

Step	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Ramp [$^{\circ}\text{C s}^{-1}$]	Hold time [s]
Modifier injection			
Drying I	80	5	25
Drying II	90	5	30
Drying III	110	5	20
Pyrolysis I	450	500	5
Deposition	500	50	5
Cooling	60	NP	20
Sample injection			
Drying IV	70	5	30
Drying V	100	5	15
Drying VI	115	5	25
Pyrolysis II	450	500	20
Vaporization	1725	1500	6
Cleaning	2450	500	5

De optimalisatieaanpak die door Simon et al. werd gebruikt, was gebaseerd op fluorresponsfactoren (FRfs). In zijn studie werden FRfs gebruikt als vergelijkingscriteria voor de gevoeligheid en nauwkeurigheid van verschillende PFAS-soorten geanalyseerd met HR-CS-GFMAS. FRfs werden berekend op basis van drievoudige metingen van elke PFAS-verbinding bij $\beta(\text{F})$ 250 $\mu\text{g/L}$. FRfs zijn de verhouding tussen het rekenkundig gemiddelde van de intensiteit van de afzonderlijke PFAS-verbinding, $\bar{x}_i$, en het rekenkundig gemiddelde van de totale intensiteit van alle PFAS-verbindingen $\bar{x}_{iTotal}$.

$$FRf_i = \frac{\bar{x}_i}{\bar{x}_{Total}} = \frac{I_i * n}{\sum I_i} \quad \text{Equation 2}$$

i = PFAS compound.

FRf_i = Response factor of each single PFAS compound.

$\bar{x}_i$ = Arithmetic mean of triplicate PFAS compound intensities

$\bar{x}_{iTotal}$ = Arithmetic mean of all PFAS compound intensities

I_i = Integrated absorbance value of i compound at $\beta(\text{F})$ 250 $\mu\text{g/L}$, corrected by the integrated absorbance value of PFOA at $\beta(\text{F})$ 250 $\mu\text{g/L}$

n = Number of analyzed PFAS compounds.

Volgende optimalisaties werden uitgevoerd aan de originele methode:

1. Optimalisatie van de toegevoegde hoeveelheid gallium: in voorgaande studies werd het gebruik van een voorbehandelingsstap met gallium (waardoor de afzetting van gallium in de grafiëtbuis mogelijk wordt) vóór de injectie van monsteroplossingen beschreven en werd geassocieerd met een sterk verhoogde gevoeligheid in vergelijking met gelijktijdige injectie van monster en modificatoren.
2. Effecten van Pd-, Mg- en Zr-modificatoren
3. Invloed van het injectievolume van monster en modifier
4. Tijd-temperatuur-programma optimalisatie

De bekomen fluorresponsfactoren van 12 PFAS-verbindingen, bepaald na elke optimalisatiestap, zijn weergegeven in Tabel 3.

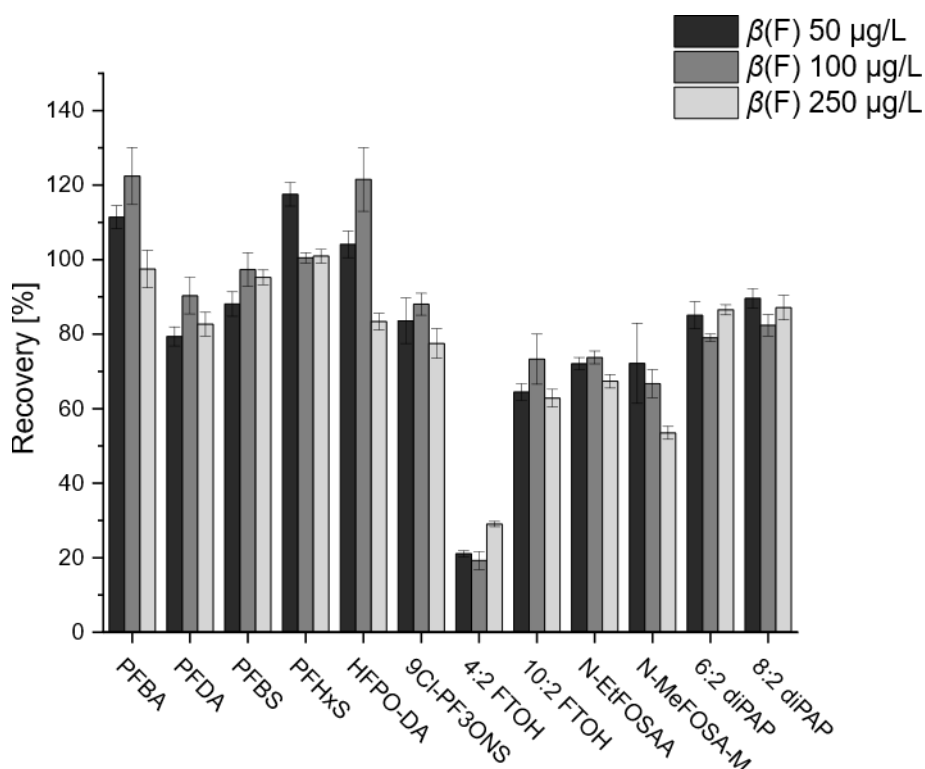
Tabel 3: fluorresponsfactoren van 12 PFAS-verbindingen

Fluorine response factors of 12 PFAS compounds determined after each optimization step.

Fluorine response factors (FRfs)						
PFASs	Initial method [1]	Gallium optimization	Modifier optimization	Sample injection	Modifier injection	Time-Temperature-Program
PFBA	0.43	0.34	1.11	1.15	1.29	1.26
PFDA	0.97	1.13	1.16	1.02	0.95	1.07
PFBS	1.50	1.88	1.20	1.03	1.11	1.25
PFHxS	1.29	1.28	1.23	1.05	1.08	1.32
HFPO-DA	0.32	0.50	1.08	1.17	1.16	1.08
9Cl-PF3ONS	2.25	1.48	1.52	1.57	1.51	1.00
4:2 FTOH	0.28	0.11	0.19	0.18	0.29	0.38
10:2 FTOH	1.09	0.80	1.08	0.90	0.90	0.81
N-EtFOSAA	1.10	1.11	1.01	1.12	1.04	0.87
N-MeFOSA-M	1.11	1.10	1.04	0.89	0.80	0.69
6:2 diPAP	0.79	1.14	0.64	0.84	0.92	1.12
8:2 diPAP	0.87	1.14	0.74	1.07	0.95	1.13
RSD (FRfs) [%]	55	49	34	32	30	27

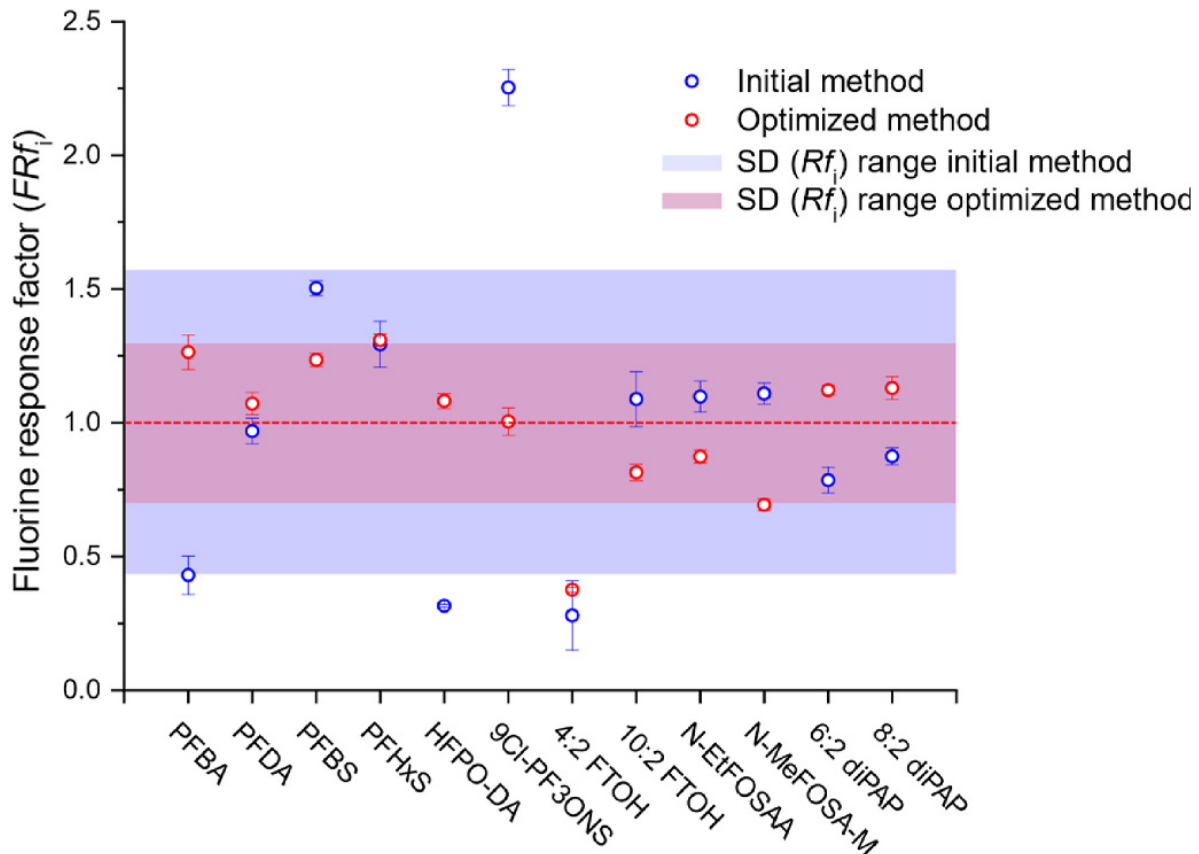
De instrumentele detectiegrenzen (LOD) en kwantificatielimieten (LOQ) werden bepaald als LOD $\beta(\text{F})$ 1,71 $\mu\text{g/L}$ en LOQ $\beta(\text{F})$ 5,13 $\mu\text{g/L}$. Deze zijn ongeveer 2 keer zo hoog in vergelijking met de LODs en LOQs die werden gevonden voor HR-CS-GFMAS analyse met de eerdere initiële methode ontwikkeld door Simon et al.. Zoals eerder vermeld konden er verschillende optimalisaties worden geselecteerd om de gevoeligheid te verhogen. We veronderstellen daarom dat de LOD's en LOQ's ten minste met een factor 10 kunnen worden verlaagd bij het selecteren van parameters voor de analyse van één

PFAS-soort of -klasse. Naast FRfs en LOD's en LOQ's werden ook instrumentele terugvindingspercentages bepaald voor 12 PFAS bij drie fluorconcentratieniveaus in het werkbereik. De terugvindingspercentages werden bepaald op basis van een PFOA-kalibratie. De resultaten zijn samengevat in Figuur 11. Voor de meeste PFAS lagen de terugvindingen in een acceptabel bereik van 70-120 %. Voor 4:2 FTOH waren de terugvindingen lager in een bereik van 20-30 %, zoals verwacht op basis van de eerder verkregen resultaten. De terugvindingen van PFAS bij drie verschillende fluorconcentraties waren vergelijkbaar en lagen op één lijn. Bovendien werden er tussen de drie fluorconcentraties geen systematische trends of effecten waargenomen, wat duidt op een hoge tolerantie ten opzichte van PFAS-soortspecifieke reacties binnen het werkbereik. De resultaten geven aan dat verdere optimalisaties (monstervoorbereiding of instrumentarium) nodig zijn voor nauwkeurige analyse van FTOH's met een korte keten.



Figuur 11: Instrumentele terugvinding van 12 PFAS-verbindingen bij 3 fluorconcentratieniveaus (met $\beta(F)$ PFAS 50, 100 en 250 $\mu\text{g/L}$) met PFOA als externe referentie (met $\beta(F)$ PFOA 250 $\mu\text{g/L}$). SD gebaseerd op $n = 3$.

Met de geoptimaliseerde methode werd de FRf-afwijking van 12 PFAS-soorten teruggebracht van 55 % (oorspronkelijke methode) tot 27 % (geoptimaliseerde methode). De verbeteringen van een soortonafhankelijke analyse met de geoptimaliseerde methode ten opzichte van de oorspronkelijke methode worden getoond in Figuur 12.



Figuur 12: Vergelijking van responsfactoren tussen de oorspronkelijke en geoptimaliseerde methode voor 12 PFAS-testverbindingen (alle bij $\delta(F)PFAS$ $250 \mu g/L$). De gestippelde rode lijn geeft de genormaliseerde gemiddelde responsfactor van 1 aan. Het blauwe en rode gebied markeren het relatieve standaarddeviatiebereik van responsfactoren van respectievelijk de oorspronkelijke en geoptimaliseerde methode. SD gebaseerd op $n = 3$.

HOOFDSTUK 3. IMPLEMENTATIE EN VALIDATIE HR-CS-GFMAS

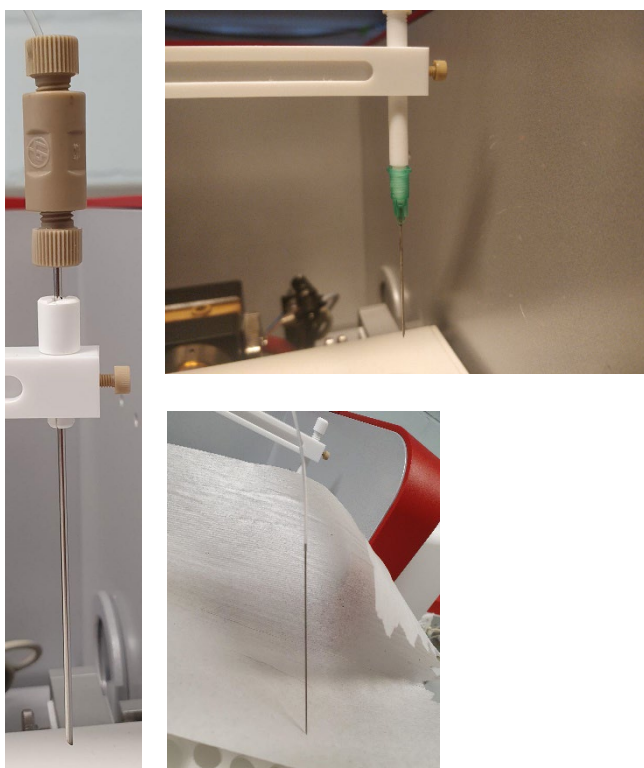
3.1. HOGE-RESOLUTIE CONTINUÛMBRON-GRAFIETOVEN MOLECULAIRE ABSORPTIESPECTROMETRIE (HR-CS-GFMAS)

3.1.1. METHODE

De geoptimaliseerde methode ontwikkeld door Fabian Simon (onderzoeksgroep Björn Meermann, BAM) en beschreven in “An optimized method for PFAS analysis using HR-CS-GFMAS via GaF detection”[29] werd geïmplementeerd in het VITO laboratorium.

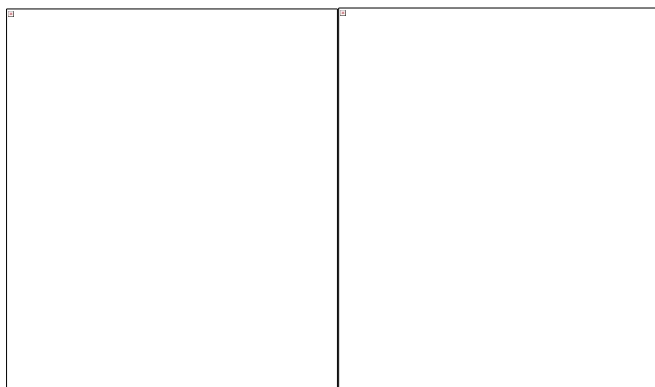
3.1.2. ALGEMEEN

Het ContrAA 800 van Analytik Jena (Jena, Duitsland) apparaat werd ingesteld volgens de instructies van de fabrikant. Na het uitvoeren van een aantal testen met verschillende injectienaalden, werd in samenwerking met Analytik Jena een “EOF” injectie naald uitgetest (in figuur hieronder links), die gebruikt werd voor alle verdere testen voor de bepaling van de PFAS responsfactor.



Figuur 13: geteste injectienaalden, de linkse naald werd uiteindelijk weerhouden

Daarnaast werden zowel aluminium- als PET-folies (diameter 2,5 cm) getest voor het afdekken van de monstercupjes, om verdamping van methanol te voorkomen en contaminatie door de injectienaald te vermijden. De aluminiumfolie bleek het meest praktisch te zijn, omdat deze gemakkelijk hanteerbaar is en werd daarom verder gebruikt.



Figuur 14: aluminium- en PET-folies voor het afdekken van de monstercupjes

Het reinigen van het systeem aan het begin van de meetdag is van groot belang. De software wordt uitgeschakeld en het instrument wordt spanningsvrij gemaakt. Controleer of de lenzen nog helder zijn. Zo niet, dan moeten ze voorzichtig worden schoongemaakt met een wattenstaafje en methanol zonder de polymeren delen rond het glas aan te raken. Pak vervolgens een droog wattenstaafje en veeg hiermee over het venster. Open de oven, neem de grafietbuis eruit en verwijder ook de lenzen, waarbij er bij wordt gehouden welke lens aan de voorkant (linkerkant) en welke aan de achterkant (rechterkant) van de oven zat. Reinig de oven, de elektroden en de buitenkant van de buis, met een wattenstaafje en methanol. Ververs regelmatig het wattenstaafje en herhaal het schoonmaken totdat het wattenstaafje na het schoonmaken nog slechts lichtgrijs is. De oven moet minstens 15 minuten open blijven om te drogen. Controleer de grafietbuis op optisch zichtbare corrosie en koolstofverlies (bijv. verbreding van het injectiegat van de buis, verminderde diameter van het PIN-platform). Daarnaast kunnen intensiteiten van dagelijks gemeten kalibratiestandaarden worden vergeleken om de prestaties van het grafietbuisje te controleren. Plaats de gebruikte buis (als de prestatiecriteria voldeden) of plaats een nieuwe en sluit de oven en plaats de lenzen weer in de juiste positie.

Na het reinigen zal opnieuw de uitlijning van de naald gecontroleerd dienen te worden.

Vervolgens worden blanco metingen gedaan tot stabiele condities zijn bereikt. Hierbij wordt gestart met 3 blanco metingen (in drievoud) te meten in water en vervolgens een aantal metingen in methanol (vaak zijn 3 blanco metingen in drievoud geschikt). Als de blancowaarden een extinctiewaarde van 0,1 overschrijden, zal een extra reiniging van de oven nodig zijn. Bij schone condities worden blanco waarden tussen de 0,04 en 0,02 verwacht. Andere oorzaken van verhoogde blanco waarden kunnen zijn: achtergrondverontreiniging met oplosmiddel en modifier, verontreiniging met spoeloplossing en/of verontreiniging van injectiebuis.

3.1.3. COATEN

Bij de eerste inbrenging van een nieuwe grafietbuis moet deze gecoat worden met 1 g/L zirkoniumoplossing door een meting uit te voeren met een speciaal ontwikkelde methode zonder andere modificatoren en alleen de Zr-oplossing als monster. Hierbij wordt 35 μL van de Zr-stockoplossing geïnjecteerd. Deze coating zal in totaal 6 keer worden herhaald.

Step		Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Ramp ($^{\circ}\text{C/s}$)	Hold time (s)
1	Drying	75	5	20
2	Drying	85	3	30
3	Drying	95	3	30

4	Drying	100	5	20
5	Drying	350	50	5
6	Drying	1100	300	10
7	Vaporisation	2200	1500	8
8	Cooling	2400	-	4

3.1.4. KALIBRATIE

De kalibratiestandaarden zijn bereid door een aangeschafte standaard van 50 mg/L PFOA in methanol verder te verdunnen naar een stockoplossing van 10 mg PFOA/L in methanol. De concentratie 10 mg PFOA/L komt overeen met 6,21 mg fluor/L. Deze stock oplossing wordt verder gebruikt om een kalibratiereeks te maken die past bij de verwachte concentraties.

De kalibratieconcentraties worden naar behoefte gedaan, afhankelijk van de verwachte concentratie + altijd een blanco. Voor hogere concentraties: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 µg fluor/L Voor lagere: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 µg Fluor/L. Bij de initiële experimenten zijn concentraties van 0 – 25 – 50 – 100 – 200 – 300 µg fluor/L gebruikt. Al deze standaarden zijn geprepareerd in methanol en zijn verdund op gewichtsbasis.

Gebruik de verkregen gegevens om de regressielijn te berekenen.

De ijking moet aan het begin van elke dag worden gemeten (en na het verwisselen van het grafietbuisje).

Het lineaire bereik van het gebruikte apparaat moet vooraf worden gecontroleerd.

3.1.5. OVENPROGRAMMA

Het drogen van het monster moet langzaam genoeg gebeuren om spatten te voorkomen.

Step		Temperature (°C)	Ramp (°C/s)	Hold (s)	Time(s)	Gas purge
1	Drying	80	5	25	36	max
2	Drying	90	5	30	32	max
3	Drying	110	5	20	24	max
4	Drying	110	5	20	24	max
5	Ash	450	500	5	5.7	max
6	Ash	500	50	5	6.0	Stop
7	Cooling*	60		20	20	Max
8	Drying	70	5	30	32	Max
9	Drying	100	5	15	21	Max
10	Drying	115	5	25	28	Max
11	Pyrolysis	4500	500	20	20.7	max
12	Gas adoption	500	0	5	5.0	Stop
13	Atomize	1725	1500	6	6.9	stop
14	Clean	2450	500	5	6.5	max

* In eerste instantie worden alleen de modifiers toegevoegd en gedroogd. Na de stap "cooling" wordt pas het monster zelf toegevoegd.

3.1.6. METING

Alle meetcupjes moeten worden afgedekt met een ondoorlaatbaar membraan (bijv. septum, aluminiumfolie of parafilm) om verdamping van oplosmiddel te voorkomen terwijl ze in de autosampler staan.

In eerste instantie wordt 30 µl Ga, Mg, Pd, Zr modifier geïnjecteerd op het platform. Nadat deze oplossing is gedroogd, wordt er na stap 7 pas 10 µl monster toegevoegd. Er wordt 40 ml van de modifier oplossing aangemaakt (concentratie: 0,6696 g/l Ga, 0,333 g/l Pd, 0,333 g/l Mg, 0,333 mg/L Zr) conform onderstaande werkwijze.

hoeveelheid	oplossing	
1,116 ml	24 g/l Ga	Vooraf aangemaakte oplossing Gallium. 477,6 mg Ga(NO ₃)*H ₂ O ingewogen en opgelost in 5,07 ml milliQ. https://www.sigmaaldrich.com/BE/en/product/aldrich/229644
1,332 ml	10 g/l Pd	Palladium matrix modifier Palladium matrix modifier for graphite furnace AAS c(Pd) = 10.0 ± 0.2 g/l (Pd(NO₃)₂ / HNO₃ ca. 15%) Sigma-Aldrich
1,332 ml	10 g/l Mg	Magnesium matrix modifier Magnesium matrix modifier for graphite furnace AAS c(Mg) = 10.0 ± 0.2 g/l (Mg(NO₃)₂ * 6 H₂O in HNO₃ ca. 17%) Sigma-Aldrich

1,332 ml	10mg/L Zr	100x verdunde Zirconium Icp standard Zirconium ICP standard traceable to SRM from NIST ZrCl₄ in HCl 7% 1000 mg/l Zr Certipur® Sigma-Aldrich
34,888 ml		Milli Q water

Injecteer na het instellen van de ijkfunctie het monster in het HR-CS-GFMS-systeem en meet met het ovenprogramma zoals hierboven beschreven.

Als de concentratie van de analyt hoger is dan het kalibratiebereik, moet een afzonderlijke kalibratiefunctie voor een hoger werkbereik worden ingesteld en opnieuw worden geanalyseerd. Het monster kan ook verdund worden tot het binnen het ijkbereik valt.

Als de concentratie van de analyt beneden het ijkbereik valt, maak dan een afzonderlijke ijkfunctie voor het laagste werkbereik en analyseer zo nodig opnieuw.

Meet de blanco-oplossing op dezelfde manier als het monster. Voeg zo mogelijk regelmatig kwaliteitscontrolestandaarden, gecertificeerde referentiematerialen en blanco's toe aan de analysessequentie om de meetprestaties te controleren.

Elk monster wordt drie keer geïnjecteerd en geanalyseerd door het apparaat.

Voor en na elk monster wordt een 250 µg/L fluor oplossing op basis van PFOA gemeten, zoals ook besproken in paragraaf 2.4.2.

Tussen elke injectie reinigt het apparaat het injectiegedeelte met een spoeloplossing.

3.1.7. BLANCO BEPALING

In het algemeen vereisen de doorgaans zeer lage concentraties zeer stabiele achtergrond- en blanco concentraties. Deze moeten met regelmatige tussenpozen worden geverifieerd en het kan nodig zijn het systeem herhaaldelijk blanco bepalingen te laten uitvoeren voordat een stabiele achtergrondwaarde wordt bereikt.

Blanco bepaling van het systeem

Voer een blanco bepaling van het systeem uit door een meting uit te voeren met zuivere methanol. Hierbij wordt methanol gebruikt uit dezelfde fles als welke gebruikt is voor de standaarden en monsters te prepareren.

Blanco bepaling procedureel

Voer een blanco bepaling uit door de volledige procedure uit te voeren, inclusief monstervoorbereiding en extractie.

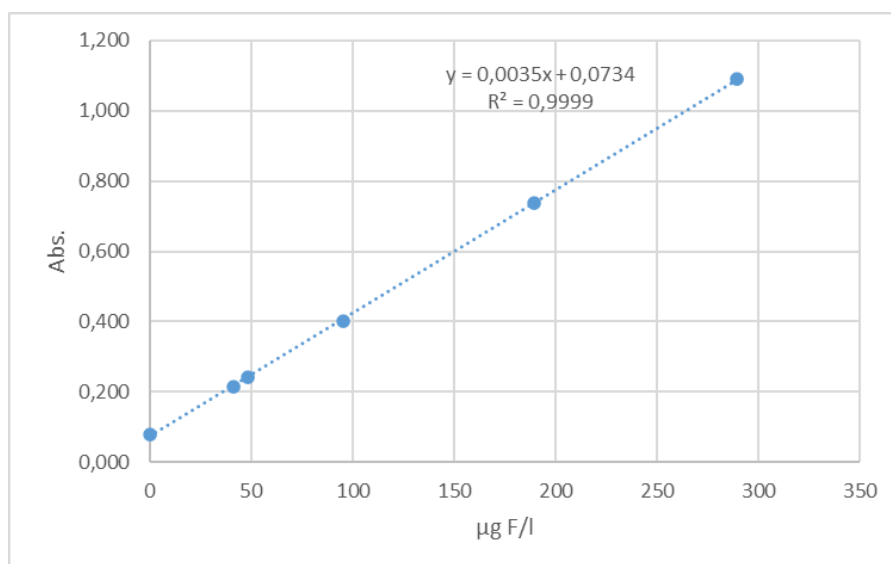
3.2. TERUGVINDING VAN PFAS STANDAARDEN

Voor het bepalen van de responsfactor werden oplossingen aangemaakt (concentratie tussen 150 - 200 µg F/l) van individuele PFAS componenten vanuit volgende stock oplossingen (10 mg/l).

Tabel 4: onderzochte PFAS-verbindingen voor bepalen van responsfactor

Oplossing	formule	naam	m/m% F
PFBA-010 (AN)	C ₄ HF ₇ O ₂	perfluoro-n-butanoic acid	62,13%
PFDA-010	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	perfluoro-n-decanoic acid	70,22%
PFBS-012 (AN)	C ₄ HF ₉ O ₃ S	Perfluoro-1-butane sulfonate	56,98%
PFHxS-009 (AN)	C ₆ HF ₁₃ O ₃ S	Perfluorohexanesulfonic acid	61,73%
HFPO-DA-004 (AN)	C ₆ HF ₁₁ O ₃	2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluoropropoxy) propaanzuur	63,32%
EtPFOSAA-002	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S	N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoaceticacid	55,19%
MePFOSA-003	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	62,94%
6:2 diPAP-002	C ₁₆ H ₈ F ₂₆ NaO ₄ P	sodium bis (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)phosphate	60,82%
8:2 diPAP-002 (AN)	C ₂₀ H ₈ F ₃₄ NaO ₄ P	sodium bis (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl)phosphate	63,82%
PFUdA-010 (AN)	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	perfluoro-n-undecanoic acid	70,73%
PFOS-017 (AN)	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	Perfluorooctanesulfonic acid	64,58%
6:2 FTS-004 (AN)	C ₈ H ₄ F ₁₃ NaO ₃ S	1H,1H,2H,2H-perfluorooctanesulfonate	54,87%
PFUnDS - 002	C ₁₁ HF ₂₃ O ₃ S	perfluoro-1-undecanesulfonate	67,21%
TFA (ultrakort) - 005	C ₂ HF ₃ O ₂	Trifluoroacetic acid	49,99%
PFPrA (ultrakort) - 002	C ₃ F ₅ O ₂ H	pentafluoropropionic acid	57,91%
TFMS (ultrakort) - 002	CF ₃ SO ₃ H	Trifluoromethanesulfonic acid	37,98%
6:2 FTAB - 001	C ₁₂ F ₁₃ H ₁₃ O ₄ N ₂ S	N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-N-[3-(1H, 1H,2H,2H-perfluoro-1-octanesulfonamido)propan-1-yl]ammonium	46,75%
9Cl-PF3ONS-002 (AN)	C ₈ ClF ₁₆ KO ₄ S	potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	53,27%
PFOA-016 (AN)	C ₈ HF ₁₅ O ₂	perfluoro-n-octanoic acid	68,82%
4-fluorobenzoic acid	C ₇ H ₅ FO ₂	4-fluorobenzoic acid	13,56%

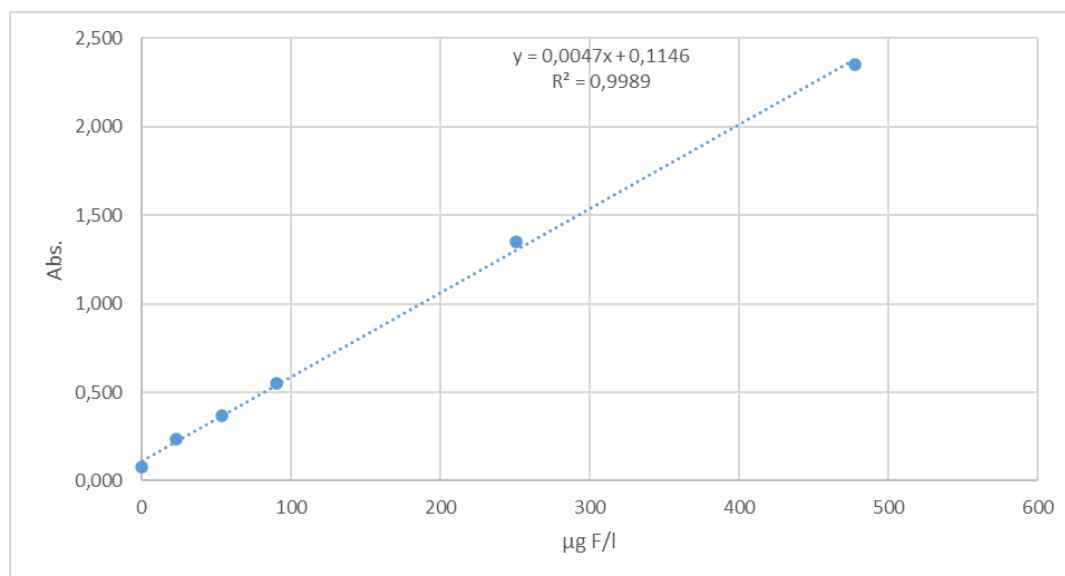
Dagelijks werd er een kalibratielijijn opgesteld op basis van PFOA standaardoplossingen (0 – 300 µg F/l). Een voorbeeld van een gemeten kalibratielijijn is weergegeven in Figuur 15.



Figuur 15: PFOA kalibratielijijn

Voor en na elke meting (in drievoud) van een PFAS oplossing werd een PFOA standaard oplossing van 100 µg F/l geanalyseerd (in enkelvoud) en het gemiddeld van de PFOA standaard (~ 150 µg F/l) voor en na werd gebruikt om het signaal van de PFAS oplossing die tussenin werd gemeten te corrigeren (drift).

Daarnaast werd in latere series, typisch de metingen gedaan in 2025, een kalibratielijn opgesteld op basis van PFOA standaardoplossingen (0 – 500 µg F/l). Een voorbeeld van een gemeten kalibratielijn is weergegeven in Figuur 16.



Figuur 16: PFOA kalibratielijn

Voor en na elke meting (in drievoud) van een PFAS oplossing werd een PFOA standaard oplossing van 200 µg F/l geanalyseerd (in enkelvoud) en het gemiddeld van de PFOA standaard (~ 150 µg F/l en 300 µg F/l) voor en na werd gebruikt om het signaal van de PFAS oplossing die tussenin werd gemeten te corrigeren (drift).

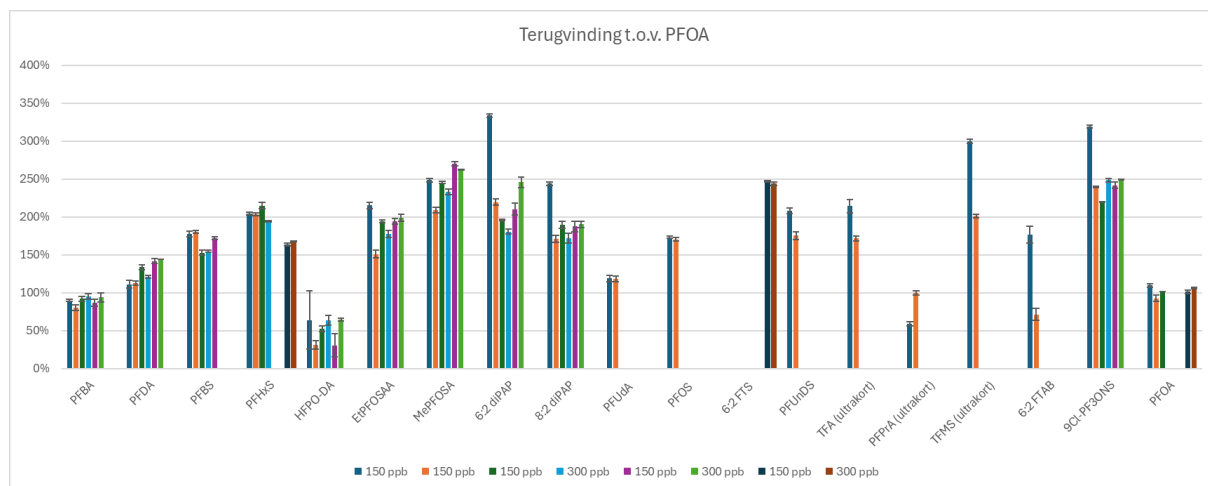
De kenmerken van een analysemethode worden gedefinieerd door verschillende prestatiegetallen die experimenteel kunnen worden bepaald. De karakteristieke massa (m_0) m_0 is die massa van het analiet dat overeenkomt met een absorptie $A = 0,0044$ (1%). Bij injectie van 10 µl monster, kan men een karakteristieke massa (m_0) voor F (als GaF) ≈ 10 pg F berekenen.

Tabel 5: fluorresponsfactoren (t.o.v. van PFOA) van PFAS-verbindingen met HR CS GFMAS. Metingen in 2024 kalibratielijn 0 -300 µg F/l, metingen in 2025 kalibratielijn 0 -500 µg F/l.

	10/07/2024	22/08/2024	12/03/2025	12/03/2025	17/03/2025	17/03/2025	24/10/2025	24/10/2025
	150 ppb	150 ppb	150 ppb	300 ppb	150 ppb	300 ppb	150 ppb	300 ppb
PFBA	90%	81%	92%	95%	87%	94%		
PFDA	111%	113%	134%	121%	142%	145%		
PFBS	177%	180%	153%	155%	172%			
PFHxS							164%	168%
HFPO-DA	64%	31%	52%	64%	31%	65%		
EtPFOSAA	215%	151%	194%	178%	194%	199%		

MePFOSA	248%	209%	245%	233%	270%	262%		
6:2 diPAP	334%	219%	196%	180%	210%	246%		
8:2 diPAP	244%	171%	189%	172%	187%	190%		
PFUDa	119%	119%						
PFOS	173%	171%						
6:2 FTS							247%	244%
PFUnDS	208%	175%						
TFA (ultrakort)	214%	172%						
PFPrA (ultrakort)	59%	100%						
TFMS (ultrakort)	300%	201%						
6:2 FTAB	176%	72%						
9CI-PF3ONS	319%	239%	220%	248%	242%	249%		
PFOA	110%	93%	102%				101%	106%

In onderstaande figuur zijn de individuele terugvindingen van de verschillende PFAS componenten weergegeven. De foutenvlaggen stellen de standaard deviatie voor van de 3 replicate metingen (typisch in de range van 2 à 6 %).



Figuur 17: individuele terugvindingen van de verschillende PFAS componenten. De foutenvlaggen stellen de standaard deviatie voor van de 3 replicate metingen.

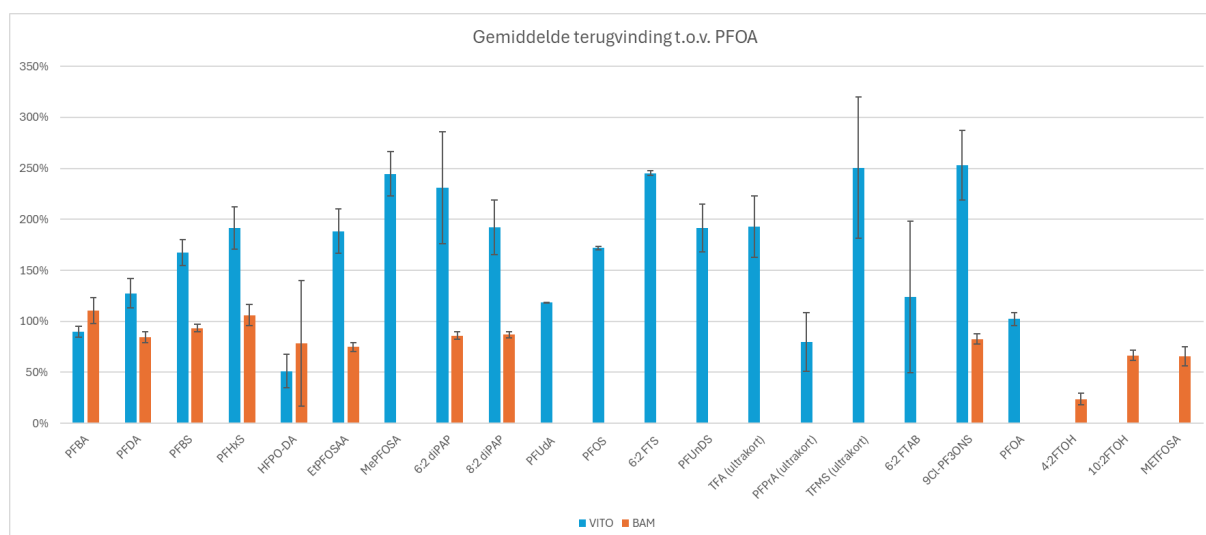
De gemiddelde terugvindingwaarden bekomen op VITO (150 – 300 µg/l,) werden vergeleken met de terugvindingswaarden bekomen door Simon et al.

Tabel 6: fluorresponsfactoren (t.o.v. PFOA) van PFAS-verbindingen bekomen door VITO en BAM.

	VITO Gemiddelde R (%)	VITO RSD (%)	BAM Gemiddelde R (%)	BAM RSD (%)
PFBA	90%	5%	110%	13%
PFDA	127%	15%	84%	6%
PFBS	167%	13%	93%	4%
PFHxS	191%	21%	106%	10%
HFPO-DA	51%	16%	78%	62%

EtPFOSAA	188%	22%	75%	4%
MePFOSA	245%	22%		
6:2 diPAP	231%	55%	86%	4%
8:2 diPAP	192%	27%	87%	3%
PFUdA	119%	0%		
PFOS	172%	2%		
6:2 FTS	245%	2%		
PFUnDS	192%	23%		
TFA (ultrakort)	193%	30%		
PFPrA (ultrakort)	80%	29%		
TFMS (ultrakort)	251%	69%		
6:2 FTAB	124%	74%		
9Cl-PF3ONS	253%	34%	83%	5%
PFOA	102%	6%		
4:2FTOH			24%	6%
10:2FTOH			67%	5%
METFOSA			66%	9%

Op basis van de geteste PFAS verbindingen door BAM werd een gemiddelde responsfactor van 80 ± 22 % bekomen, terwijl van de geteste PFAS verbindingen door VITO een gemiddelde responsfactor van 170 ± 63 % werd bekomen t.o.v. PFOA kalibratie.



Figuur 18: individuele terugvindingen van de verschillende PFAS componenten. De foutenvlaggen stellen de standaard deviatie voor van alle metingen op verschillende concentratieniveaus.

Ondanks de extensieve optimalisatie van de HR-CS-GFMS methode voor een selectie van PFAS componenten door Simon et al., blijkt nog steeds een te grote variatie in de responsfactor. Gezien deze variatie buiten de aanvaardbare range (± 20 %) ligt voor een somparameter werd geen bijkomend onderzoek verricht naar Solid Phase Extraction, voorafgaand aan de EOF bepaling.

Wanneer deze resultaten worden vergeleken met de terugvindingen bij gebruik van de CIC-methode, kan men vaststellen dat de CIC methode een beperktere variatie heeft in responsfactor voor verschillende PFAS verbindingen en de methode dus robuuster is (zie ook §2.4.1). Voor een 4-tal

PFAS verbindingen werden ter illustratie de terugvindingen bepaald t.o.v. anorganische fluoride standaard met CIC.

Tabel 7: fluorresponsfactoren (t.o.v. fluoride) van PFAS-verbindingen bekomen met CIC

Datum	PFAS-	Recovery (%)	concentratie (ppb)
27/Jun/2025 23:47	8:2 diPAP-002	96	550
28/Jun/2025 04:39	8:2 diPAP-002	94	539
27/Jun/2025 22:34	PFHxS-0010	93	492
28/Jun/2025 03:26	PFHxS-0010	96	505
27/Jun/2025 21:21	PFOA-016	112	674
28/Jun/2025 02:13	PFOA-016	115	693
28/Jun/2025 01:00	PFOS-017	92	535
28/Jun/2025 05:52	PFOS-017	92	537

De CIC methode is minder gevoelig dan de HR-CS-GF-MAS methode. Op basis van herhaalde blanco metingen (10 µl methanol injectie) kan een detectielimiet ($3 \cdot \text{st.dev.}$) van $\sim 5 \mu\text{g F/l}$ worden afgeleid voor HR-CS-GF-MAS, terwijl deze voor de CIC-methode (met injectie van 100 µl methanol) $\sim 20 \mu\text{g F/l}$ bedraagt.

3.3. BEPALING VAN PFAS MET HR-CS-GF-MAS: UITDAGINGEN EN OPTIMALISATIES

Bij de bepaling van PFAS met HR-CS-GF-MAS vormt één van de grootste uitdagingen de sterk variabele responsfactoren tussen individuele PFAS-verbindingen. Deze variabiliteit is het gevolg van verschillen in moleculaire structuur, thermische stabiliteit, fragmentatiegedrag en de efficiëntie waarmee tijdens verhitting in de grafietoven het relevante molecuulfragment wordt gevormd. Hierdoor is de methode in haar huidige vorm vooral geschikt voor screening, maar minder voor betrouwbare kwantitatieve bepaling.

Om deze beperkingen te ondervangen, kunnen optimalisaties in de monstervoorbereiding worden toegepast die alle PFAS reduceren tot één uniform meetbaar eindproduct: fluoride. Omdat de HR-CS-GF-MAS-respons voornamelijk afhangt van de detectie van fluorhoudende fragmenten en nauwelijks van de oorspronkelijke PFAS-structuur, kan dit de variatie in responsfactoren aanzienlijk verminderen.

Mogelijke strategieën om de variabele responsfactoren te ondervangen zijn enerzijds chemische oxidatie — al vormt dit bij PFAS een aanzienlijke uitdaging — en anderzijds volledige mineralisatie via integratie van een standalone verbrandingsunit. In dat laatste geval worden de monsters extern volledig omgezet tot fluoride vóór introductie in het HR-CS-GF-MAS-systeem. Deze aanpak biedt verschillende voordelen:

- Volledige en reproduceerbare afbraak van zowel korte- als langeketen PFAS.
- Constante respons, doordat uitsluitend fluoride wordt aangevoerd naar het HR-CS-GF-MAS-instrument.
- Grotere robuustheid, omdat verschillen tussen individuele PFAS-structuren geen invloed meer hebben op de meetrespons.
- Belangrijk nadeel: door deze bijkomende stap wordt de totale analysetijd vergelijkbaar met combustion-IC, waardoor het potentiële tijdsvoordeel vervalst.

Een bijkomend en cruciaal aandachtspunt is dat zowel chemische oxidatie als mineralisatie een extra voorbereidende stap vereisen. Hierdoor gaat één van de oorspronkelijke voordelen van HR-CS-GFMAS — de mogelijkheid tot snelle, directe analyse zonder complexe monstervoorbehandeling — grotendeels verloren.

De totale analysetijd wordt vergelijkbaar met die van combustion-IC (AOF/TOF-benaderingen), waardoor er geen tijdswinst meer is ten opzichte van conventionele totaal-fluormethoden. De doorlooptijd wordt opnieuw bepaald door de voorbereidende stap, niet door de snelle HR-CS-GFMAS-analyse. In deze configuratie verschuift HR-CS-GFMAS dus richting een alternatieve detectiemethode voor fluoride na verbranding, maar zonder uitgesproken voordelen in snelheid.

HOOFDSTUK 4. **BESLUIT**

In dit onderzoek werd onderzocht in hoeverre de bepaling van het extraheerbaar organisch fluorgehalte (EOF) met behulp van high-resolution–continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GF MAS) kan worden gebruikt om de parameter "PFAS totaal" te bepalen.

Na optimalisatie van de HR-CS-GF MAS-methode, gebaseerd op het werk van Simon et al., werd de responsfactor van ongeveer tien verschillende PFAS-soorten vergeleken met een kalibratie opgesteld met PFOA-standaarden. Hierbij werd een grote variatie in respons vastgesteld, met een gemiddelde responsfactor van 170 ± 63 % ten opzichte van de PFOA-kalibratie. Omdat deze variatie buiten de aanvaardbare range ($\pm 20\%$) ligt voor een somparameter, werd geen verder onderzoek gedaan naar Solid Phase Extraction (SPE) voorafgaand aan de EOF-bepaling om preconcentratie van de analieten uit te voeren.

Bij vergelijking van deze resultaten met de terugvindingen bij gebruik van de Combustion Ion Chromatography (CIC)-methode, bleek dat de CIC-methode een beperktere variatie in responsfactor heeft voor verschillende PFAS-verbindingen en dus robuuster is. De CIC-methode is echter iets minder gevoelig dan de HR-CS-GF-MAS-methode. Op basis van herhaalde blanco metingen (10 μ l methanolinjectie) kan een detectielimiet ($3 \cdot \text{st.dev.}$) van ongeveer 5 $\mu\text{g F/l}$ worden afgeleid voor HR-CS-GF-MAS, terwijl deze voor de CIC-methode (met injectie van 100 μ l methanol) ongeveer 20 $\mu\text{g F/l}$ bedraagt.

HR-CS-GF-MAS biedt een interessant detectieprincipe voor PFAS, maar de methode wordt beperkt door sterk variabele responsfactoren tussen individuele verbindingen. Een mogelijke oplossing is omzetting van alle PFAS naar fluoride via oxidatie of volledige mineralisatie (bijv. met een verbrandingsunit). Dit levert een constante respons en verhoogde robuustheid, maar vereist een extra voorbereidende stap. Daardoor verdwijnt het belangrijkste voordeel van HR-CS-GF-MAS—snelle, directe analyse—en wordt de totale analysetijd vergelijkbaar met combustion-IC.

LITERATUURLIJST

1. Aanpak PFAS-problematiek, Eerste tussentijds rapport van de opdrachtgever aangesteld door de Vlaamse Regering, september 2021, <https://publicaties.vlaanderen.be/view-file/46456>
2. Voor meer informatie: zie factsheet PFAS op de website PFAS-vervuiling: www.vlaanderen.be/pfas-vervuiling
3. <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
4. <https://omgeving.vlaanderen.be/pfas-actieplan>
5. <https://www.minaraad.be/themas/hinder/infomoment-pfas-1>
6. DIN 38409-59:2020-11 – Draft 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)
7. Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, So MK, Taniyasu S, Lam PKS, et al. *Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water*. J Chromatogr A. 2007;1143(1–2):98–104. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.071>
8. [Adsorbable organic fluorine \(AOF\) – a sum parameter for non-targeted screening of per- and polyfluorinated alkyl substances \(PFASs\) in waters | Metrohm](#)
9. Metzger M, Ley P, Sturm M, Meermann B. Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution-continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). Anal Bioanal Chem. 2019;411(19):4647–60. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01698-1>
10. Gehrenkemper, L., Simon, F., Roesch, P. et al. Determination of organically bound fluorine sum parameters in river water samples—comparison of combustion ion chromatography (CIC) and high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMAS). Anal Bioanal Chem 413, 103–115 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y>
11. Kärman et al., [Can determination of extractable organofluorine \(EOF\) be standardized? First interlaboratory comparisons of EOF and fluorine mass balance in sludge and water matrices - Environmental Science: Processes & Impacts \(RSC Publishing\)](#), Environ. Sci.: Processes Impacts, 2021, 23, 1458.
12. Rudolf Aro, Ulrika Eriksson, Anna Kärman, Iris Reber, Leo W.Y. Yeung, Combustion ion chromatography for extractable organofluorine analysis, iScience, Volume 24, Issue 9, 2021, 102968, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102968>
13. Qiushi Sun, Teresa W-M. Fan, Andrew N. Lane, Richard M. Higashi, Applications of chromatography-ultra high-resolution MS for stable isotope-resolved metabolomics (SIRM) reconstruction of metabolic networks, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 123, 2020, 115676, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115676>
14. Wang, F., Lu, X., Li, X.-y., and Shih, K. (2015). Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. Environ. Sci. Technol. 49, 5672–5680. <https://doi.org/10.1021/es506234b>
15. Fabian Simon, Lennart Gehrenkemper, Marcus von der Au, Philipp Wittwer, Philipp Roesch, Jens Pfeifer, Antje Cossmer, Björn Meermann, A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR-CS-GFMAS for soil samples, Chemosphere, Volume 295, 2022, 133922, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133922>.
16. Heike Gleisner, Bernhard Welz, Jürgen W. Einax, Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 65, Issues 9–10, 2010, Pages 864-869, ISSN 0584-8547, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.08.003>

17. Aline R. Borges, Luciane L. François, Bernhard Welz, Eduardo Caraseka and Maria Goreti R. Valeb, Determination of fluorine in plant materials via calcium mono-fluoride using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014,29, 1564-1569, <https://doi.org/10.1039/C4JA00067F>
18. Mao Dong Huang, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Uwe Heitmann, Michael Okruss, Determination of halogens via molecules in the air–acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry: Part I. Fluorine, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 61, Issue 5, 2006, Pages 572-578, ISSN 0584-8547, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.04.007>
19. Uwe Heitmann, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Mao Dong Huang and Michael Okruss, Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006,21, 1314-1320, <https://doi.org/10.1039/B607384K>
20. H.M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz, Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry—mechanisms of action (A tutorial review), *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 57, Issue 12, 2002, Pages 1835-1853, ISSN 0584-8547, [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00140-4)
21. M. Resano, E. García-Ruiz, M. Aramendía and M. A. Belarra, Quo vadis high-resolution continuum source atomic/molecular absorption spectrometry?, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019,34, 59-80, <https://doi.org/10.1039/C8JA00256H>
22. Andrzej Gawor, Anna Konopka, Anna Ruszczyńska, Leszek Pączek, Zdzisław Gajewski and Ewa Bulska, Molecular absorption and mass spectrometry for complementary analytical study of fluorinated drugs in animal organisms, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020,35, 1840-1847, <https://doi.org/10.1039/D0JA00126K>
23. Andreas-Marius Kaiser, Rudolf Aro, Anna Kärrman, Stefan Weiss, Christina Hartmann, Maria Uhl, Martin Forsthuber, Claudia Gundacker, and Leo W. Y. Yeung, Comparison of extraction methods for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in human serum and placenta samples—insights into extractable organic fluorine (EOF), *Anal. Bioanal. Chem.* 2021; 413(3): 865–876. <https://doi.org/10.1007%2Fs00216-020-03041-5>
24. Akhdhar A, Schneider M, Orme A, Schultes L, Raab A, Krupp EM, Benskin JP, Welz B, Feldmann J. The use of high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR -MAS) for total fluorine determination in extractable organofluorines (EOF). *Talanta*. 2020 Mar 1;209:120466. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120466>
25. Carlos Abad, Stefan Florek, Helmut Becker-Ross, Mao-Dong Huang, Ana Guilherme Buzanich, Martin Radtke, Andreas Lippitz, Vasile-Dan Hodoroaba, Thomas Schmid, Hans-Joachim Heinrich, Sebastian Recknagel, Norbert Jakubowski and Ulrich Panne, Zirconium permanent modifiers for graphite furnaces used in absorption spectrometry: understanding their structure and mechanism of action, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018, 33, 2034-2042, <https://doi.org/10.1039/C8JA00190A>
26. Kyra M. Spaan, Fredric Seilitz, Merle M. Plassmann, Cynthia A. de Wit, and Jonathan P. Benskin, Pharmaceuticals Account for a Significant Proportion of the Extractable Organic Fluorine in Municipal Wastewater Treatment Plant Sludge, *Environmental Science & Technology Letters* 2023 10 (4), 328-336, DOI: 10.1021/acs.estlett.3c00108
27. Bridger J. Ruyle, Heidi M. Pickard, Lara Schultes, Felicia Fredriksson, Amy L. Heffernan, Detlef R. U. Knappe, Heather L. Lord, Pingping Meng, Marc A. Mills, Kuria Ndungu, Philipp Roesch, Jan Thomas Rundberget, Daniel R. Tettendorst, Jean Van Buren, Christian Vogel, Danielle C. Westerman, Leo W. Y. Yeung, and Elsie M. Sunderland, Interlaboratory Comparison of Extractable Organofluorine Measurements in Groundwater and Eel (*Anguilla rostrata*): Recommendations for Methods Standardization, *Environmental Science & Technology* 2023 57 (48), 20159-20168, DOI: 10.1021/acs.est.3c04560

28. Philipp Roesch, Andrea Schinnen, Maren Riedel, Thomas Sommerfeld, George Sawal, Nicole Bandow, Christian Vogel, Ute Kalbe, Franz-Georg Simon, Investigation of pH-dependent extraction methods for PFAS in (fluoropolymer-based) consumer products: A comparative study between targeted and sum parameter analysis, Chemosphere, Volume 351, 2024, 141200, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141200>
29. Fabian Simon, Marcus von der Au, Lennart Gehrenkemper, Björn Meermann, An optimized method for PFAS analysis using HR-CS-GFMS via GaF detection, Talanta, Volume 281, 2025, 126811, ISSN 0039-9140, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126811>