

NEUTRALE EN VLUCHTIGE PFAS

Griet Jacobs en Hendrik Van De Weghe
Werkgroep Water (OR) - 12/06/2023

Op punt stellen van een analytische meetmethode voor de analyse van neutrale en vluchtige PFAS in milieu en atmosfeer. Deze PFAS werden ontwikkeld als alternatief voor ionische PFAS (PFOS en afgeleiden). Ze worden in het milieu echter omgezet naar meer toxische (o.a. PFOS).

Werkprogramma:

- Inventarisatie relevante PFAS
- Ontwikkeling van analysemethodes
- Monitoring van gehalten in verschillende reële monsters

NEUTRALE EN VLUCHTIGE COMPONENTEN (LITERATUUR)

- **Fluorotelomeeralcoholen (FTOH) (-> analyse met GC en LC)**
 - 4:2 FTOH (CAS 2043-47-2) 2-perfluorobutyl ethanol -> Norman suspect list
 - 5:2 FTOH (no CAS) 1-perfluoropentyl ethanol
 - 6:2 FTOH (CAS 647-42-7) 2-perfluorohexyl ethanol -> in voorstel EC voor RL Prioritaire stoffen (MKN OW en GW)
 - 7:2 FTOH (no CAS) 1-perfluoroheptyl ethanol
 - 8:2 FTOH (CAS 678-39-7) 2-perfluorooctyl ethanol -> in voorstel EC voor RL Prioritaire stoffen (MKN OW en GW)
 - 10:2 FTOH (CAS 865-86-1) 2-(perfluorodecyl)ethanol

- **Fluorotelomeer acetaten (FTOAc)**
 - 8:2 FTOAc (CAS 37858-04-1) 2-perfluorooctylethyl acetate
 - 10:2 FTOAc (CAS 37858-05-2) 1H,1H,2H,2H-perfluorododecyl acetate

- **Fluorotelomeeracrylaten en metacrylaten (FTAC en FTMAC) (-> analyse met GC)**
 - 6:2 FTAC (CAS 17527-29-6) perfluorooctyl acrylate
 - 8:2 FTAC (CAS 27905-45-9) perfluorodecyl acrylate
 - 10:2 FTAC (CAS 17741-60-5) perfluorododecyl acrylate
 - 6:2 FTMAC (CAS 2144-53-8) perfluorooctylmethacrylate
 - 8:2 FTMAC (CAS 1996-88-9) heptadecafluorodecylmethacrylate

NEUTRALE EN VLUCHTIGE COMPONENTEN (LITERATUUR)

- Fluorotelomeer carboxylzuren (FTCA) (-> analyse met LC)
 - 6:2 FTCA (CAS 53826-12-3) 2-perfluorohexyl ethanoic acid
 - 8:2 FTCA (CAS 27854-31-5) 2-perfluorooctyl ethanoic acid
 - 10:2 FTCA (no CAS) 2-perfluorodecyl ethanoic acid
 - FPrPA (no CAS) 3-perfluoropropyl propanoic acid -> Norman suspect list
 - FPePA (no CAS) 3-perfluoropentyl propanoic acid -> Norman suspect list
 - FHpA (no CAS) 3-perfluoroheptyl propanoic acid -> Norman suspect list

- Fluorotelomeer onverzadigde carboxylzuren (FTUCA) (-> analyse met LC)
 - FHUEA (CAS 70887-88-6) 2H-perfluoro-2-octenoic acid
 - FOUEA (CAS 70887-84-2) 2H-perfluoro-2-decenoic acid
 - FDUEA (CAS 70887-94-4) 2H-perfluoro-2-dodecenoic acid

- Perfluorooctanesulfonamidoethanols (FOSE) (-> analyse met LC en GC)
 - N-MePFOSE (CAS 24448-09-7) N-methylperfluorooctanesulfonamidoethanol
 - N-EtPFOSE (no CAS) N-ethylperfluorooctanesulfonamidoethanol -> Norman suspect list

NEUTRALE EN VLUCHTIGE COMPONENTEN (LITERATUUR)

- Perfluorooctanesulfonamides (FOSA) (-> analyse met LC en GC)
 - N-MePFOSA (CAS 31506-32-8) N-methylperfluor-n-octaansulfonamide
 - N-EtPFOSA (CAS 4151-50-2) N-ethylperfluor-n-octaansulfonamide

- Fluorotelomeer olefins (FTO) (-> analyse met GC)
 - 4:2 FTO (CAS) nonafluoro-1-hexene
 - 6:2 FTO (CAS) tridecafluoro-1-octene
 - 8:2 FTO (CAS) heptadecafluoro-1-decene

RELEVANTE COMPONENTEN

- Buitenlucht:
 - FTOH zijn meest voorkomende PFAS in buitenlucht (met 6:2 en 8:2 dominant)
 - Daarnaast worden ook FOSA en FOSE aangetroffen
 - FTAC en FTMAC: korte levensduur in lucht

- Binnenlucht:
 - vooral FTOH
 - soms ook FOSE (MeFOSE dominant)

- zeer weinig gegevens over voorkomen van overige vluchtige en neutrale PFAS

ANALYSEMETHODEN

- in literatuur: zowel LC als GC methoden
 - LC: FOSA, FTOH, FOSE, FOSA, FTCA, FTUCA
 - GC: FTOH, FTAC, FTMAC, FOSE, FTO

- LC:
 - meestal ESI; maar probleem met adductvorming FTOH en FOSE
 - APCI en APPI: voor FTOH, FOSA en FOSE, niet voor FTO
 - conclusie: LC waarschijnlijk minder geschikt voor multi-class methode

- GC:
 - EI-MS en CI-MS; met EI veel fragmentatie voor FTO, FTOH en FOSA (dus vorming van niet specifieke ionen met lage massa)
 - meestal WAX-kolom maar deze is niet geschikt voor FTO (geen retentie)
 - alternatief: DB-624 (6% cyanopropylphenyl)

UITGEVOERDE EXPERIMENTEN

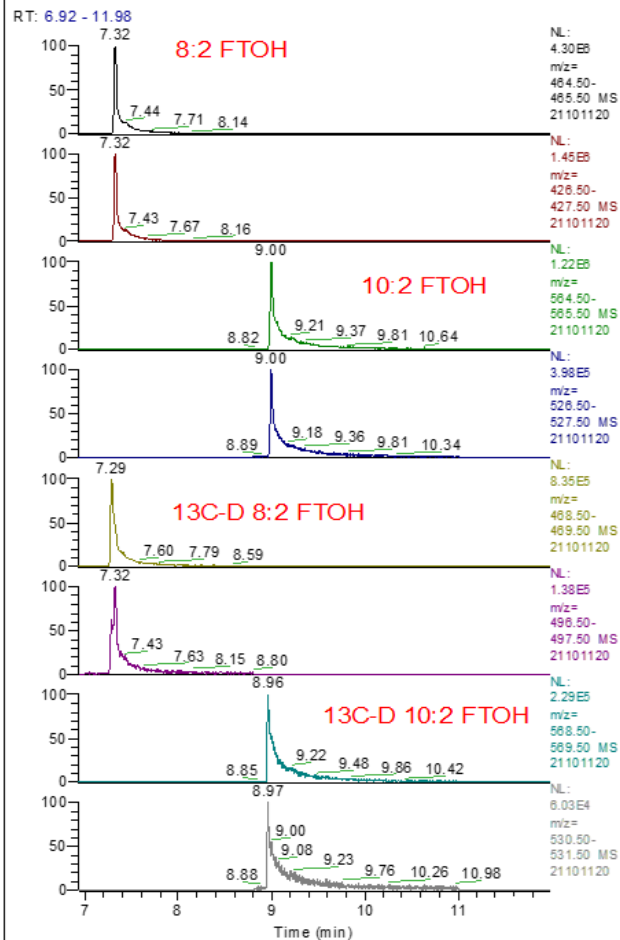
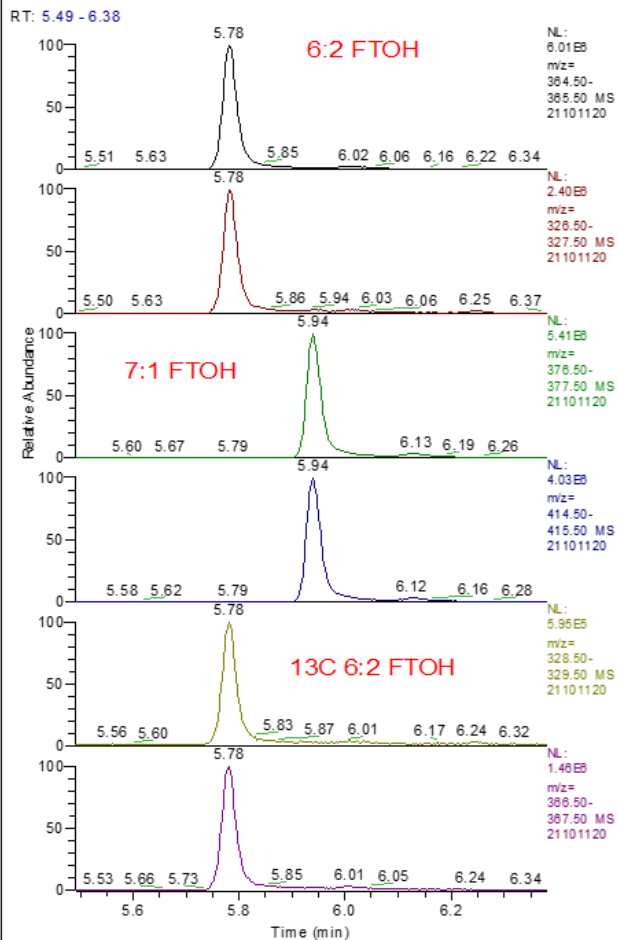
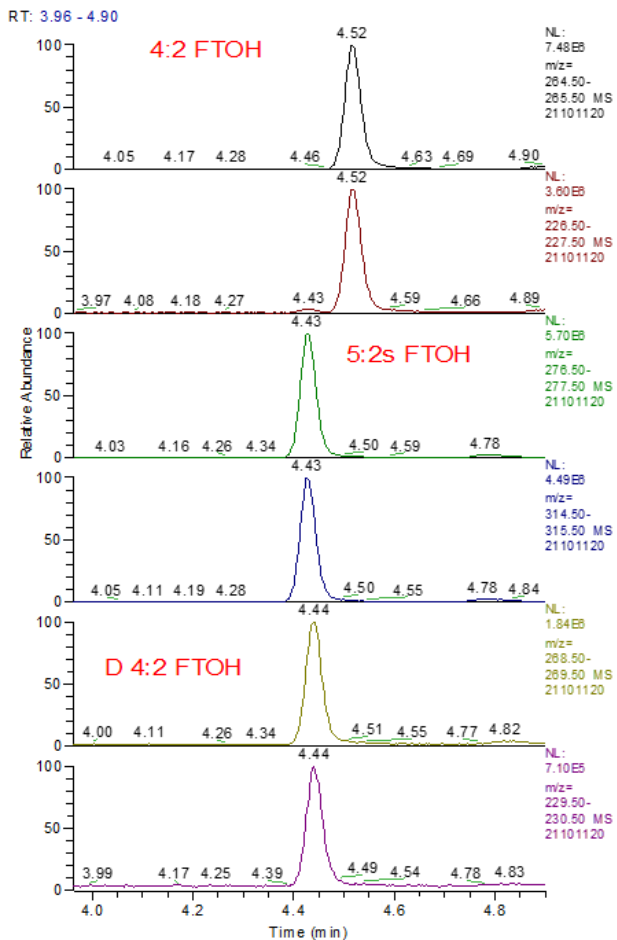
- Mogelijkheden GC voor neutrale en vluchtige PFAS onderzoeken
- In eerste instantie focus op FTOH, FOSE, FOSA, FTOAC, FTAC
- Ionisatie: PCI (met NCI slecht signaal)
- Injectiesolvent: MeOH, GC-kolom: WAX

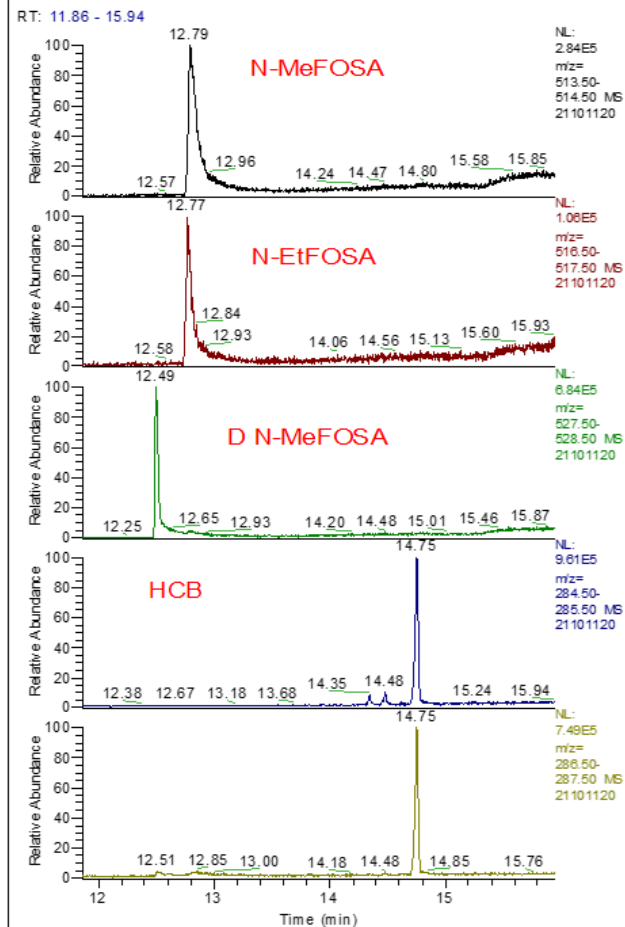
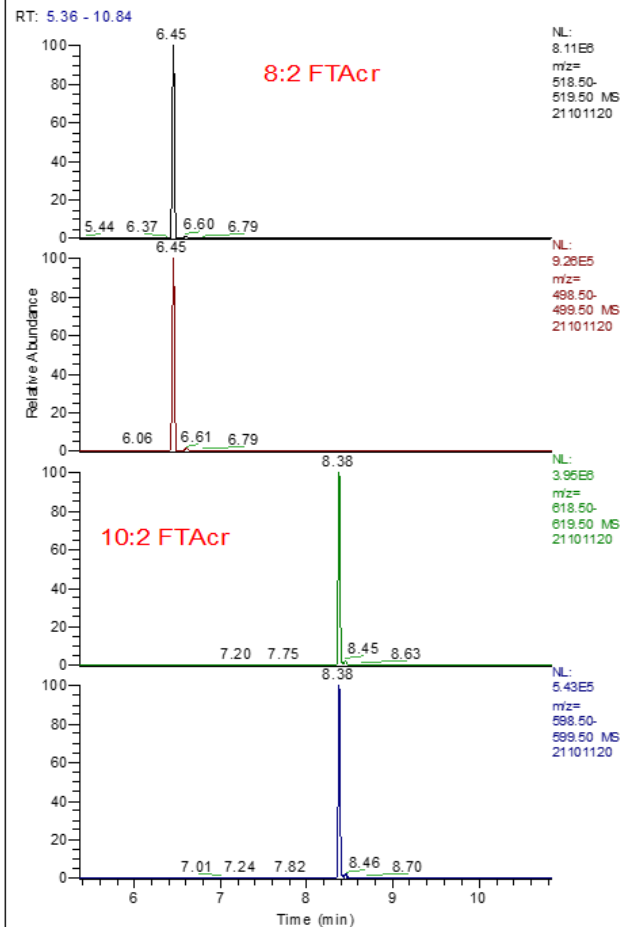
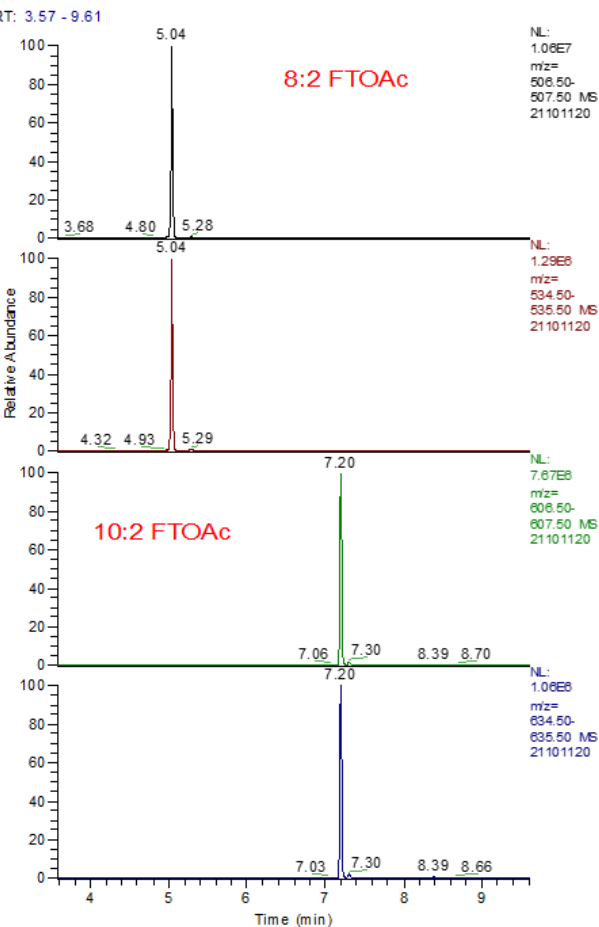
UITGEVOERDE EXPERIMENTEN

- column: DB WAX 30m, 0.25mm, 0.25 μm
- Helium, constant flow 1 ml/min.
- injector: PTV splitless
- injection: 1.5 μl splitless with surge
- injector temperature: 250°C
- GC-oven:
 - 60 °C (1 min);
 - 7.5 °C/min -> 125 °C (0 min);
 - 30 °C/min -> 200 °C (0 min);
 - 7.5 °C/min -> 230 °C (5 min)
- Cl-gas: methane 1.5 ml/min
- MS-mode: SIM

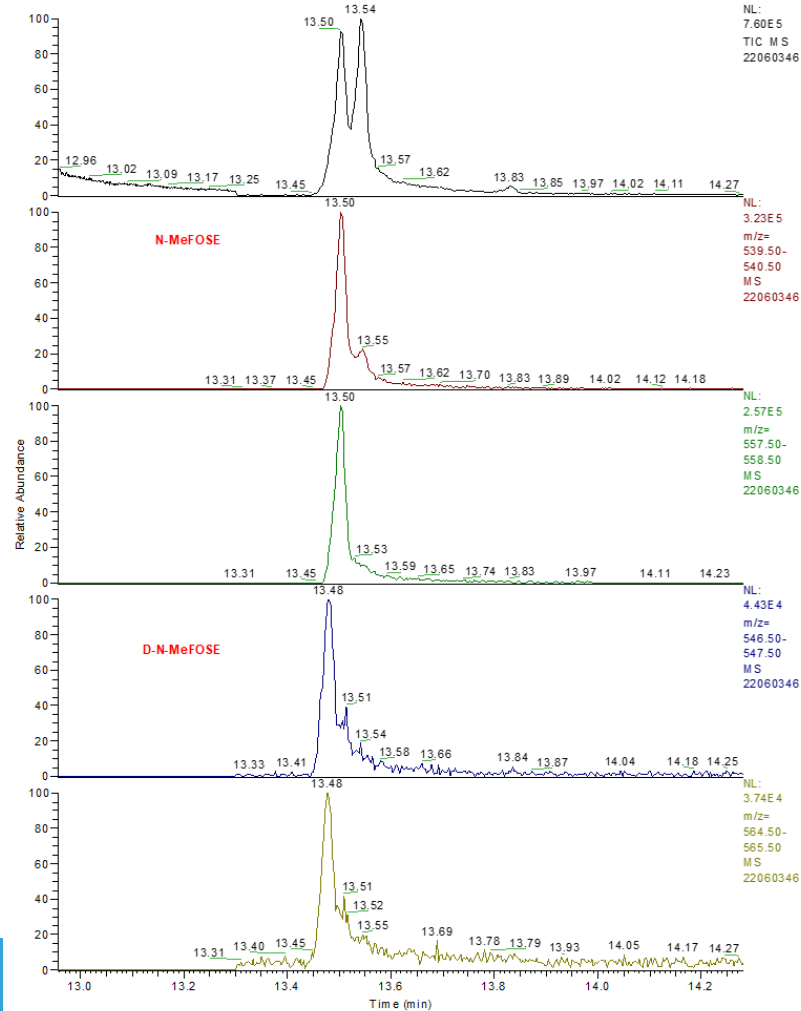
UITGEVOERDE EXPERIMENTEN

PFAS	Retentietijd min	SIM-ionen	
		m/z (Quantif)	m/z (qualifier)
4:2 FTOH	4.23	265	227
5:2s FTOH	4.17	277	315
6:2 FTOH	5.60	365	327
7:1 FTOH	5.79	377	415
8:2 FTOH	7.22	465	427
10:2 FTOH	8.92	565	527
8:2 FTOAC	4.82	507	535
10:2 FTOAC	7.10	607	635
8:2 FTAC	6.31	519	499
10:2 FTAC	8.30	619	599
MeFOSA	12.85	514	*
EtFOSA	12.54	528	*
MeFOSE	13.50	540	558
EtFOSE	13.54	554	572
IS			
d-4:2 FTOH	4.15	269	230
13C-6:2 FTOH	5.59	367	329
13C 8:2 FTOH	7.18	469	497
13C-10:2 FTOH	8.89	569	531
d-MeFOSA	12.65	517	*
d-MeFOSE	13.48	547	565
d-EtFOSE	13.50	563	581
RS			
HCB	15.70	285	287

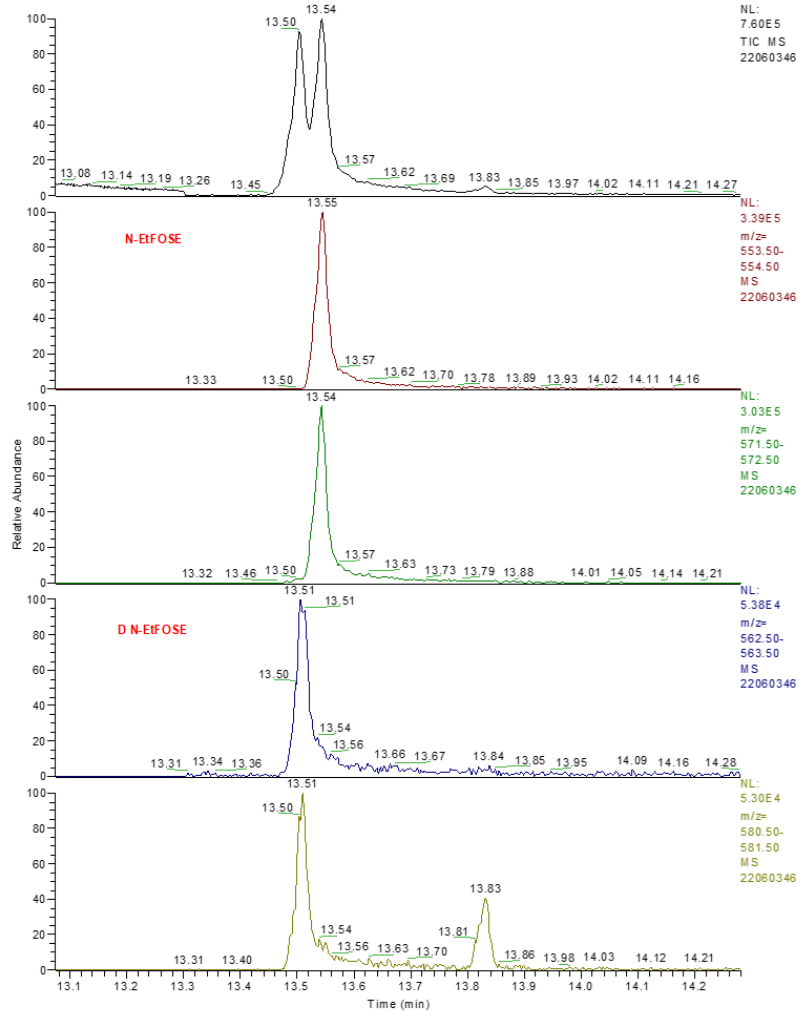




RT: 12.96 - 14.28



RT: 13.07 - 14.28



Evaluatie GC-piekvorm:

- piekvorm is OK voor 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 5:2s FTOH en 7:1 FTOH
8:2 FTOAC, 10:2 FTOAC, 8:2 FTAC en 10:2 FTAC
- piektailing voor 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE en EtFOSE
- piekverschuivingen vastgesteld voor FOSA's
- mutuele interferentie van MeFOSE en EtFOSE
- Besluit: FOSA beter met LC analyseren (FOSE niet, deze geven adducten)

Evaluatie lineariteit:

- lineariteit meestal ok vanaf 5-10 $\mu\text{g/l}$ tot 500-1000 $\mu\text{g/l}$ extractconcentratie

- knelpunten:
 - bijdrage 13C-6:2FTOH op 6:2FTOH, andere IS te gebruiken
 - FTOAC en FOSE zijn minder gevoelig (meetbaar vanaf +/-25-50 $\mu\text{g/l}$ in extract)
 - Acrylaten (FTAC): geen goede IS beschikbaar; beste resultaat met 13C-4:2FTOH
 - FOSA: GC niet geschikt (piekverbreding/verschuiving), met LC bepalen
 - sommige componenten vertonen "matrix enhanced respons" (fenomeen dat IS oploopt maar natieve in gelijke mate zodat lineariteit ok blijft)

NOG UIT TE VOEREN EXPERIMENTEN

- methode PCI-GC/MS in SIM uitbreiden met FTO (olefins) en FTMAC (methacrylaten)
- mogelijkheden GC-MS/MS in MRM onderzoeken (EI en PCI) voor meting van FTOH, FOSE, FOSA, FTOAc, FTAC, FTMAC en FTO
- Injectiesolvent: ook EtAc testen
- GC-kolom: DB-624 evalueren
- Reële luchtstalen (PUF/filter) analyseren en optimaliseren van de opzuivering