

Non target screening PFAS

Werkgroep 12/06/2023

Griet Jacobs

Non target screening PFAS methode

Doel

- Detectie en identificatie van PFAS verbindingen in (potentieel verontreinigde) waters, niet-behoorend tot de reguliere PFAS lijst, met het oog op de inschatting van de PFAS last en de toewijzing van de verontreiniger.
 - Definiëring van een extractiemethode en LC-HRMS methode – 2022
 - Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor non-target screening van PFAS – 2022
 - Validatie van non-target screeningmethoden adhv. gekende verontreinigingen – 2022 -2023
 - Case studies evaluatie monitoring workflow – 2023

Non target screening PFAS methode

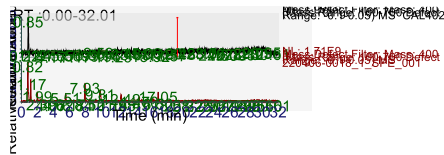
Definiëring van een extractiemethode en LC-HRMS methode

- Extractiemethode
 - Extractie volgens WAC/IV/A/025
 - SPE – WAX clean-up
 - Bij hoge gehaltenes -> directe injectie
- LC-HRMS
 - Analyse volgens WAC/IV/A/025
 - Full scan 80 – 1000 m/z
 - Fragmentatie data vb. ddMS2 TOP5
 - ESI POS and NEG

Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes

- Manuele check – mass defect filter
 - Massa van fluor is 18.998403 Da <19 Da
 - Combinate met CHNO (Hoewel O ook voor een negatieve bijdrage zorgt) ook <19
 - Filteren we de TIC op massa's die een massadefect hebben van xxx.9 tot xxx.05
 - Veel componenten die niet PFAS gerelateerd zijn weggefilterd



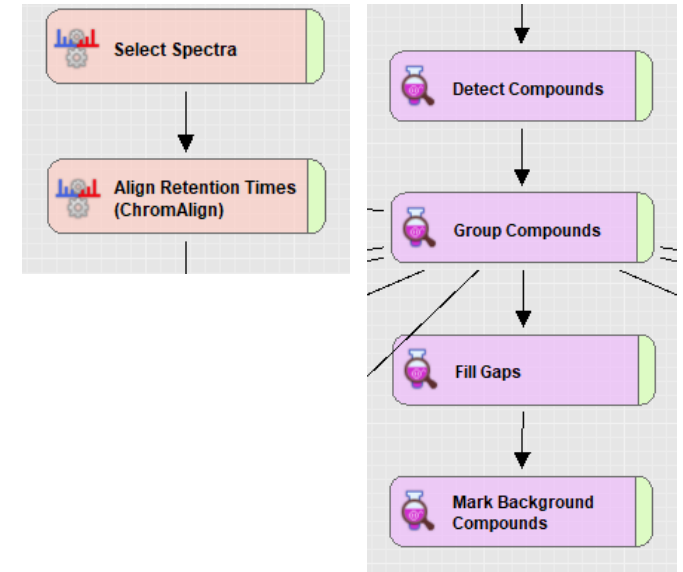
Calibration standard

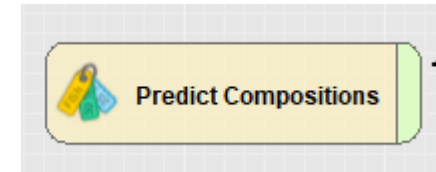
Water sample

Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes

- Verwerk de ESI+ en ESI- full scan data:
 - deconvolueer de spectra
 - aligneer de retentietijden
 - identificeer adducten, isotopen, min. piek oppervlakte
 - in-source fragmenten en stel de peak list op van gedetecteerde moleculaire ionen i.f.v. de retentietijd;
 - peak picking algoritmes van de toestelsoftware of maak gebruik van open source software (bv. MZmine 2, XCMS).
 - Selecteer de in het watermonster gedetecteerde moleculaire ionen voor zover het signaal hiervan minstens 20 maal de blancowaarde bedraagt en minstens 10E5 counts; de RSD van de triplicate bepaling dient <15%





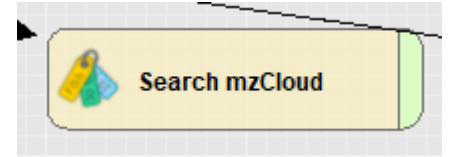
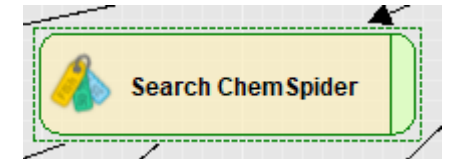
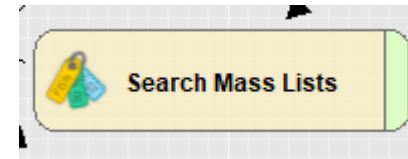
Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS

- Bepaal de mogelijke brutoformule(s) of de elementaire compositie
 - de toegestane afwijking tussen gemeten monoisotopische massa en deze van de kandidaat brutoformule(s) dient <5 ppm;
 - de overeenkomst tussen waargenomen isotooppatroon en deze van de kandidaat brutoformule(s) dient >70 (isotope fit score).
 - Ga ook na of de voorgestelde brutoformules realistisch zijn
 - bepaal het dubbele binding equivalent (onverzadigheidsgraad) en toets af aan de **Seven Golden Rules**

Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS







- Toets, met het oog op de toewijzing van kandidaat structuren, de mono-isotopische massa's en brutoformules aan deze aanwezig in eigen database(s) en internetdatabase(s)
- databases
 - Chemspider
 - EPA DSSTox, FDA, Massbank, Molbank, Pubmed, Royal society of chemistry, Sigma-aldrich
 - Chemical list PFAS structures (PFAS EPA master list)
 - <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFASSTRUCT>
 - PFAS NIST
 - NORMAN databases
 - MzCloud (fragmentation database from vendor)

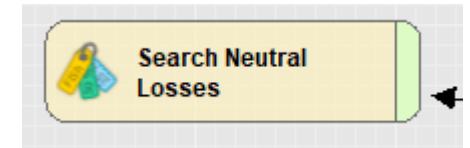
Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS

- Kijk naar de fragmenten die afgesplitst worden tijdens de fragmentatie
 - Fluoromatch fragments (<https://innovativeomics.com/software/fluoromatch-flow-covers-entire-pfas-workflow/>, DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01591)
 - Rhenstam et al. 2023 (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138925>)

m/z	Structure	Formula	Charge	Comment
498.93022		C ₈ F ₁₇ O ₃ S	-1	PFOS
79.95736		O ₃ S	-1	PFOS fragment
98.95577		F O ₃ S	-1	PFOS fragment
168.98937		C ₃ F ₇	-1	PFOS, PFOSA, N-EtPF

Compound classes	n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C _n F _{2n+1}	1-7	CF ₃	C ₂ F ₅	C ₃ F ₇	C ₄ F ₉	C ₅ F ₁₁	C ₆ F ₁₃	C ₇ F ₁₅					
C _n F _{2n-1}	2-10		C ₂ F ₃	C ₃ F ₅	C ₄ F ₇	C ₅ F ₉	C ₆ F ₁₁	C ₇ F ₁₃	C ₈ F ₁₅	C ₉ F ₁₇	C ₁₀ F ₁₉		
C _n F _{2n-3}	3-11			C ₃ F ₃	C ₄ F ₅	C ₅ F ₇	C ₆ F ₉	C ₇ F ₁₁	C ₈ F ₁₃	C ₉ F ₁₅	C ₁₀ F ₁₇	C ₁₁ F ₁₉	
C _n F _{2n-7}	5-11					C ₅ F ₃	C ₆ F ₅	C ₇ F ₇	C ₈ F ₉	C ₉ F ₁₁	C ₁₀ F ₁₃	C ₁₁ F ₁₅	
C _n F _{2n-11}	7-12							C ₇ F ₃	C ₈ F ₅	C ₉ F ₇	C ₁₀ F ₉	C ₁₁ F ₁₁	C ₁₂ F ₁₃
C _n F _{2n+10}	1-3	CFO	C ₂ F _{4O}	C ₃ F _{6O}									



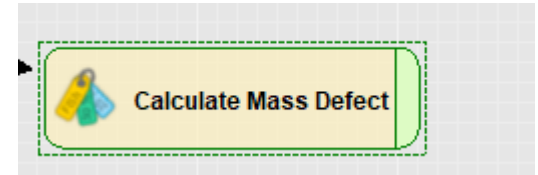
Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS

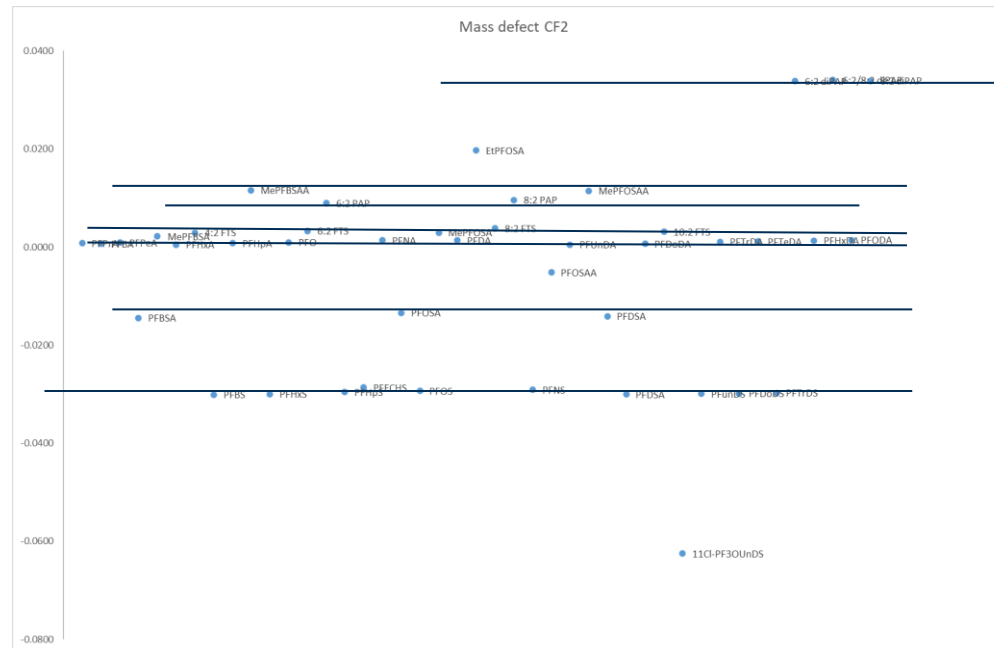
- Kijk na of er neutral losses aanwezig zijn
 - CO₂ (C O₂, 43.99); carboxylic acids
 - CO₂HFHF (C H₂ F₂ O₂, 84.00); carboxylic acids
 - COF₂ (C F₂ O, 65.99); carboxylic acids
 - F (F, 19.00);
 - HF (H F, 20.01);
 - SO₂ (O₂ S, 63.96); sulfinic acids
 - SO₃ (O₃ S, 79.96); sulfonic acids
 - SO₃F (F O₃ S, 98.96); sulfonic acids

Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS



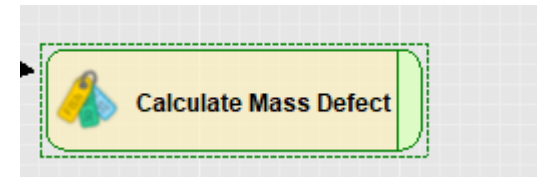
- Berekenen het Kendrick massa defect
 - CF2 -> horizontale lijnen -> homologe series



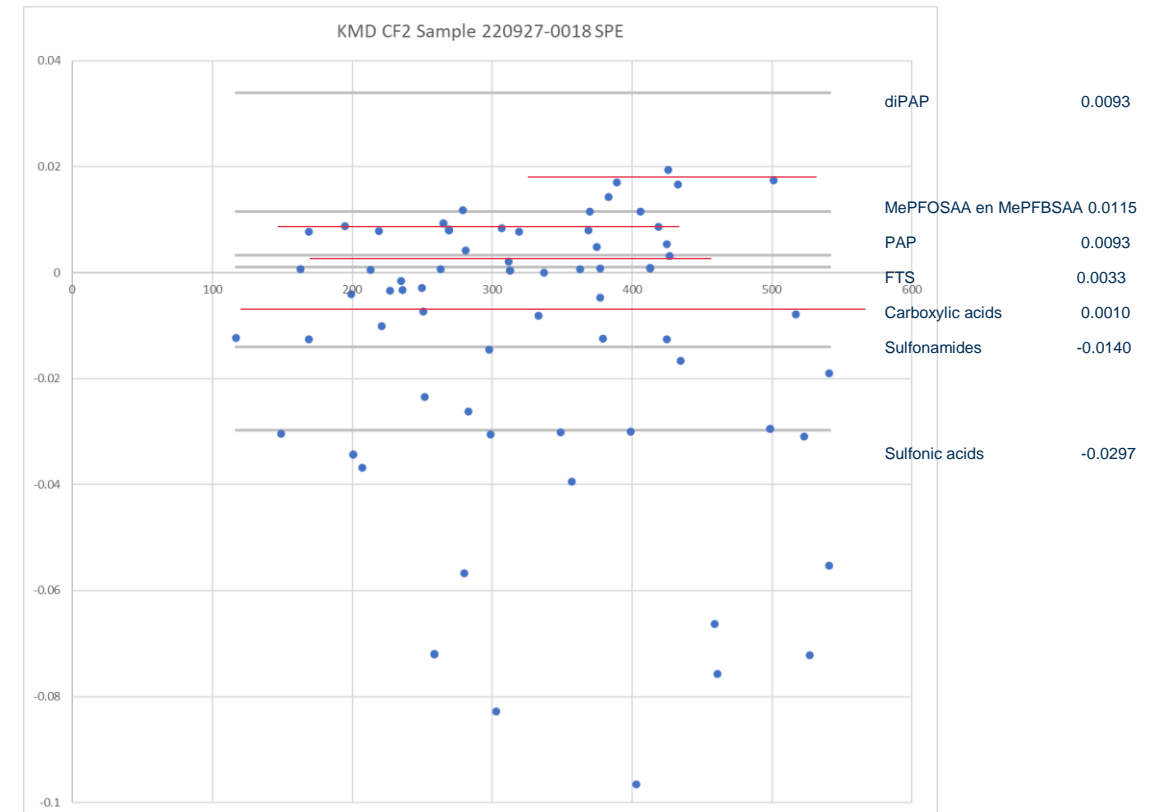
PAP	0.0093
MePFOSAA en MePFBSAA	0.0115
PAP	0.0093
FTS	0.0033
Carboxylic acids	0.0010
Sulfonamides	-0.0140
Sulfonic acids	-0.0297

Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS



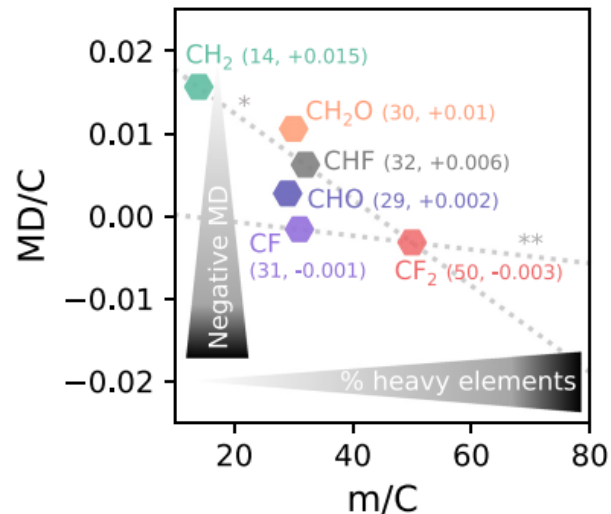
- Berekenen het Kendrick massa defect
 - CF2
 - Horizontale lijnen wijzen op homologe series
 - Rode lijnen -> nagaan mogelijks nieuwe PFAS
 - Grijs lijnen -> gekende PFAS



Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS

- Prioritisatie adhv de MD/C-m/C aanpak
 - Kaufman et al. 2022 DOI: [10.1093/jaoacint/qsac071](https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsac071)
 - Zweigle et al. 2023; DOI: 10.1007/s00216-023-04601-1



halogens, O, N, P, S, and heavy metals

$C = 100 \cdot \text{abundance of the first isotopic peak} / \text{abundance of the corresponding monoisotopic peak} / 1.1145$

Mass over carbon "m/C" was calculated by dividing the measured mass of the monoisotopic peak over the estimated number carbon atoms "C."

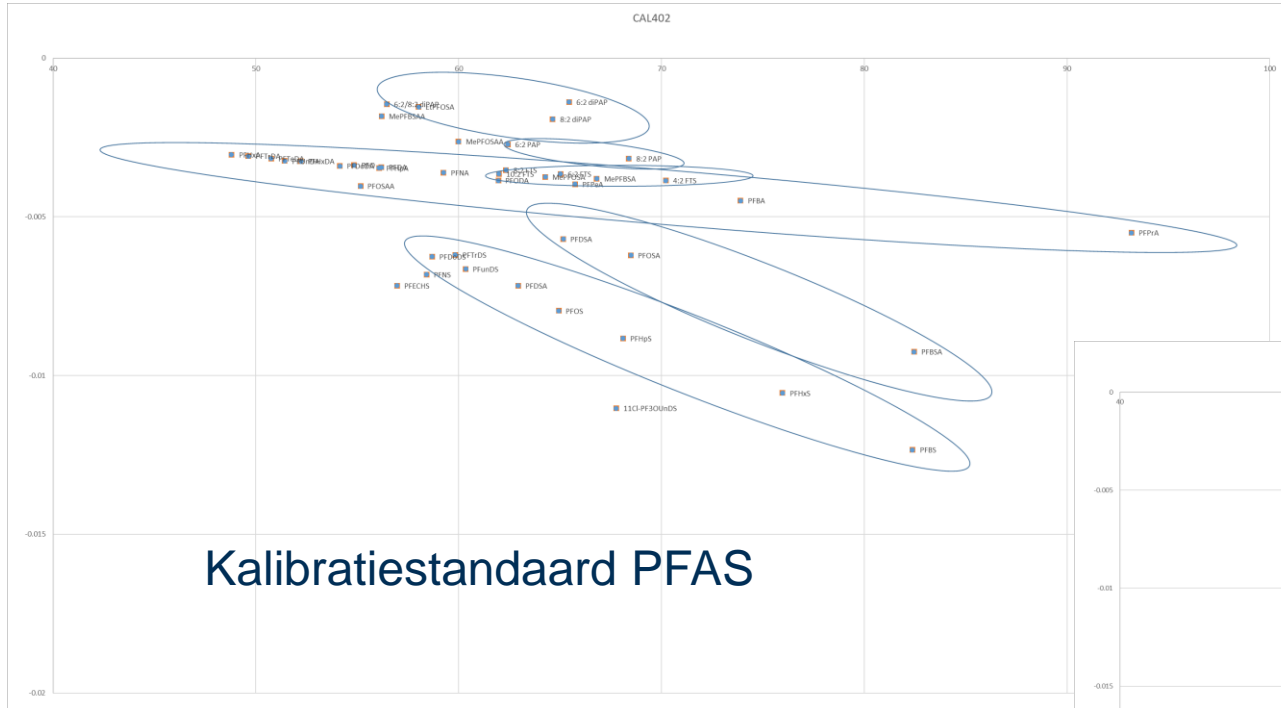
Mass defect over carbon "md/C" was calculated by dividing the measured mass defect "md" of the monoisotopic ion over the estimated number of carbon atoms "C."

$$MD/C_{CH_xF_{2-x}} \approx -5.24 \times 10^{-4} \cdot m/C + 0.023 \quad (1)$$

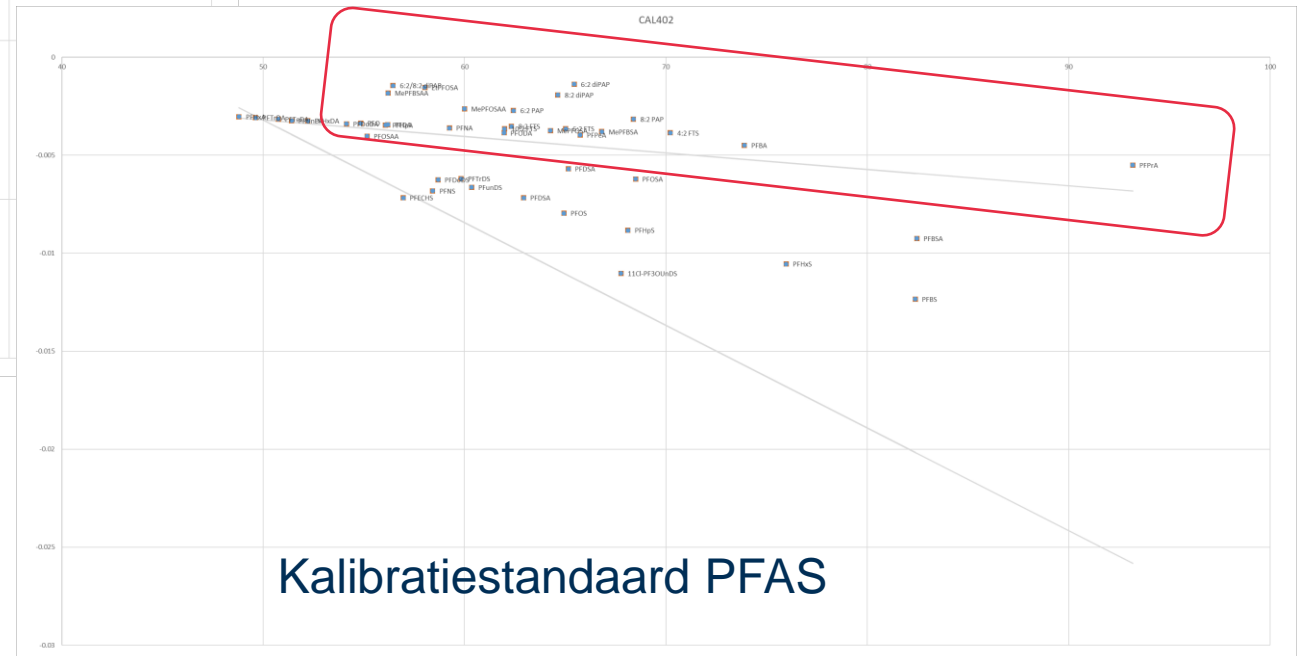
$$MD/C_{CF_x} \approx -8.406 \times 10^{-5} \cdot m/C + 0.001 \quad (2)$$

Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS



Veel PFAS aanwezig boven de aangegeven range!?

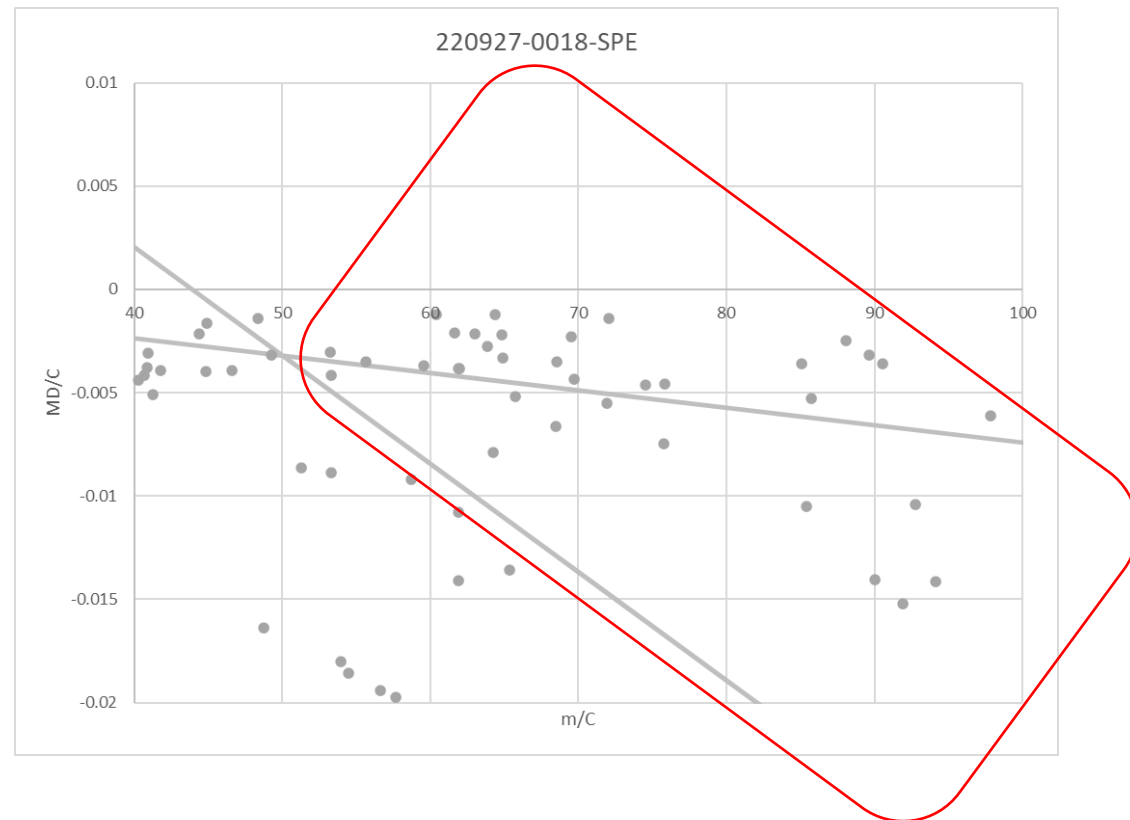


Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS

Ga de pieken na die in het rode vak liggen -> mogelijks PFAS componenten

Onbekend monster
220927-0018 na SPE



Non target screening PFAS methode

Oppuntstelling van workflows en processing methodes voor NTS van PFAS

- Filtering van alle gegevens (elementaire compositie, masslists, neutral losses, Kendrick mass defect plot en MD/C en m/C plot -> resultaten set
 - Reductie van 1666 componenten -> 82
 - Data is handelbaar -> manueel checken van de identificatie
 - Fragmentatiedata
- Bevestig finaal, indien dit noodzakelijk blijkt, de identiteit van de verbindingen door injectie van standaarden en verifieer de retentietijd

Non target screening PFAS methode

Case studies evaluatie monitoring workflow

- TO DO
- Verschillende monsters werden geanalyseerd
- Dataverwerking/interpretatie is lopende
- Validatie TO DO
 - Spikingsexperimenten
 - Duplo's
- WAC methode opstellen