

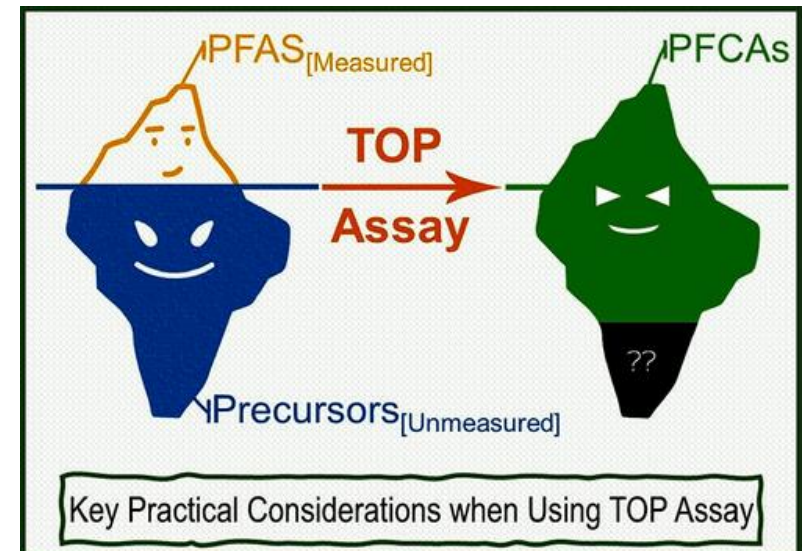
TOPA - stand van zaken

Griet Jacobs & Aline Reis de Carvalho
Wergroep Water (OR) - 12/06/2023

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Voorstel vervolg na werkgroep 18/10/2022

- Analyse van afvalwaters
- Validatie adhv replicate analyse (n=5) op een selectie AW
- Referentie monster TOPA (AQA)
- Voorstel WAC
- Proefronde 2023



Ateai et al. 2023

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Afwijking van het voorstel vervolg oww oxidatie efficiëntie

- Oxidatie controle
 - Addeer 25 ml ultrapuur water met ^{13}C -PFOSA voor rechtstreekse meting
 - voeg 2 g kaliumpersulfaat en 1.9 ml NaOH 10 N toe
 - sluit af, breng op 85°C en laat reageren ($\text{pH} \geq 12$)
 - neutraliseer met HCl tot pH 5-8
 - voeg 25 ml methanol toe, soniceer
 - neem deelmonster van 1 ml, addeer met IS en analyseer
 - **Na TOPA dient ^{13}C -PFOSA volledig verdwenen te zijn**

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Afwijking van het voorstel vervolg oww oxidatie efficiëntie

13C-PFOSA		ox control	
R8656	A	36%	6h day 1
	B	34%	
	C	0%	
	D	0%	6h day 2
	E	0%	
	F	0%	
R8728	A	0%	6h day 1
	B	0%	
	C	0%	
	D	0%	6h day 2
	E	0%	
	F	0%	
R8861	A	29%	6h day 1
	B	28%	
	C	28%	
	D	26%	6h day 2
	E	27%	
	F	26%	
R8986	A	13%	6h day 1

R9001+9006	A	10%	6h day 1
	B	10%	
	C	8%	
	D	8%	
	E	10%	6h day 2
	F	9%	
	G	12%	
	H	13%	
R9157	A	1%	6h day 1
	B	1%	
	C	22%	
	D	1%	
R9187	A	24%	6h day 1
	B	13%	
	C	25%	
	D	15%	
R9397+R9398	A	1%	6h day 1
	B	4%	
	C	14%	
	D	2%	6h day 2
	E	6%	
	F	3%	
	A	5%	overnight
	B	4%	day 1
	C	8%	
	D	1%	overnight
	E	7%	day 2
	F	0%	

R9447+R9449	A	6%	overnight
	B	26%	day 1
	C	3%	
	D	5%	
	D	5%	overnight
	E	15%	day2
	F	3%	
	G	1%	
R9458+R9459 heating plate	A	16%	2 cycles
	B	63%	temp?
	C	1%	
	D	1%	
	D	10%	3 cycles
	E	2%	
	F	3%	
	G	8%	

	ox control
MIN	0%
MAX	63%
AVERAGE	10%
STDEV	12%
CV	117%

Oxidatie efficiëntie is niet ok voor PFOSA
 Verschil tussen 3 replica's -> uitschieters
 Verschil over dagen -> niet reproduceerbaar
 Restfractie blijft vaak over (10%)!
 Limiet op 20%?

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Verdere optimalisatie adhv oxidatiecontrole

- Temperatuur optimalisatie -> 90 graden
- Reactietijd -> overnacht (20 uur)
- Oxidatie reagens optimalisatie -> 5 gram
- Cycli -> 1 is voldoende overnacht (bij opening telkens verliezen van de short chain PFAS, beperken)
- Mini-topa -> downsizen -> niet ok

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Conclusies

- Langere incubatie tijd (overnacht) en hogere gehalten aan oxidatiereagens zijn aanbevolen tov het standaardprotocol van Houtz. Et al 2012
- De massa-balans is niet gesloten (uitrekenen in molariteit)
 - -> opening van de vial -> gassen
 - -> analyse is noodzakelijk van de korte keten PFAS (verlies van vluchtige componenten)
- Verschil bepalen tussen de afbraakproducten en de geoxideerde precursoren!

- QA/QC
 - Gebruik van triplica's! Verwijder de outliers
 - Gebruik van een negatieve, positieve controle en oxidatiecontrole!
 - Verschil over de dagen is groot -> binnen 1 batch werken

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Bevindingen – omzettingen van de precursoren

- Perfluoralkaancarbonsuren (PFCAs) en perfluoralkaansulfonzuren (PFSA's) zijn persistent
- Perfluoralkaansulfonamiden (FASAs) en derivaten (bv. FOSAs, FOSAAs, FOSEs, diSAmPAP, ...): degradatie tot PFCAs (bv. FOSA wordt oxidatief omgezet naar PFOA; een mindermaat PFOS ontstaat door alkalische hydrolyse), volledige omzetting;
- Fluortelomeerverbindingen (bv. FTS, PAP, FTOH, FTCA, FTUCA, FTAB, FTMAC, ...):
 - Degradatie tot PFCAs met ketenlengten kleiner dan deze van de uitgangsverbinding (bv. 8:2 FTS geeft C2-C8 PFCAs; het aandeel C2-C3 is gering en soms wordt ook wat C9 gevormd), volledige omzetting;
- Perfluorethercarbonsuren (PFECAs) zoals HFPO-DA (Gen-X) zijn persistent (!); geen omzetting
- Polyfluorethercarbonsuren zoals ADONA breken af
- 9Cl-PF3ONS en 11Cl-PF3OUdS worden gedeeltelijk omgezet

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Finaal protocol

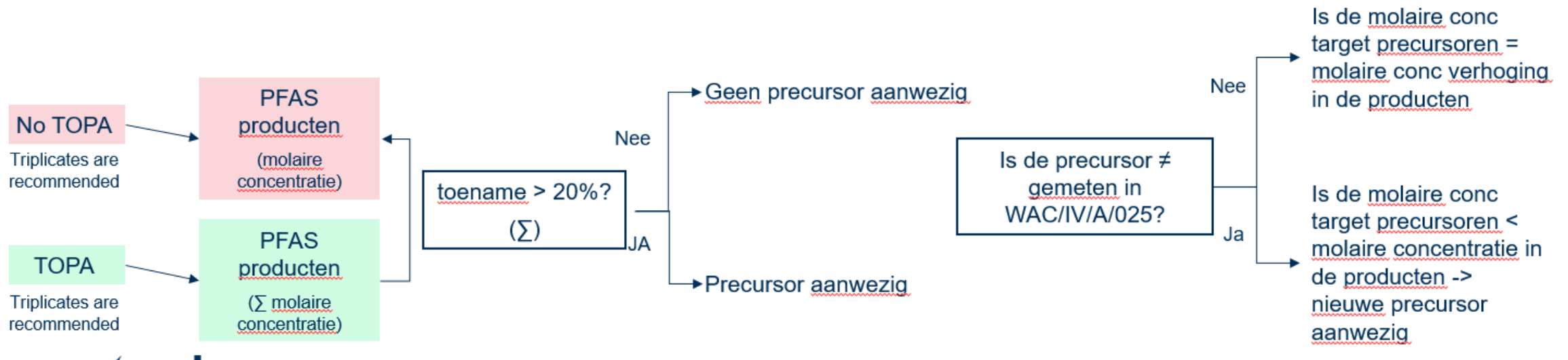
- Breng 25 ml waterstaal in een recipiënt
- Voeg 5 g kaliumpersulfaat en 5 ml NaOH 15N toe
- Controleer de pH, deze moet >12
- Sluit af, breng op 90°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) en laat gedurende 20 u reageren (roeren -> geen Teflon)
- Afkoelen in een ijsbad
- Neutraliseer met HCl tot pH 5-8
- Voeg 25 ml methanol toe, soniceer
- Neem een deelmonster van 1 ml, addeer met interne standaarden
- Analyseer met LC-MS/MS

- QA/QC:
 - positieve, negatieve en oxidatiecontrole (^{13}C -PFOSA)
 - Gebruik van triplica's!
 - 1 batch dezelfde dag

TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Finaal protocol

- Focus niet op de massa-balans
- Detectie van ongekende precursoren is echter wel mogelijk!



TOP assay (totaal oxideerbare precursor assay)

Vervolg

- Opstellen van een WAC procedure
- Echter is een kwantitatieve procedure
- Robuustheid van de methode is niet ok
- Proefronde organiseren heeft weinig zin (te vroeg)
- Confirmatie bevindingen met het Norman network
 - <chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.norman-network.com/sites/default/files/files/QA-QC%20Issues/2023%20PFAS%20analytical%20exchange%20TOP%20Assay%20Method%20Comparison.pdf>

The work showed the need for robust methodology and the application of procedural blanks, instrumental blanks, field blanks, and sample spiking to monitored precursors. Further recommendations include the need for additional cleaning to prevent blank contamination and carryover, and the associated impact from the sorption of PFAS onto container walls.