

LUC/VI/003: Bepaling van de concentratie aan PFAS in een geleide gasstroom

5/5/2023

Jelle Hofman, Griet Jacobs, Bart Baeyens, Wim Aerts, David Poelmans, Patrick Berghmans, Stefan Voorspoels, Gert Otten

EPA OTM-45

EPA OTM-45

Methode

- Identifies and determines the **concentration in mass per unit gas volume** sampled of specific PFAS compounds in source emissions
- Gaseous and particulate bound target pollutants are withdrawn from the gas stream isokinetically and collected in the **sample probe**, on a **glass fiber or quartz filter**, on a packed column of **adsorbent material** and in a **series of impingers**
- The OTM-45 train results in four(4) discrete sample extract fractions for analysis
- The extracts are analyzed by **LC-MS/MS in the MRM detection mode**. Quantification of each analyte is calculated using the isotope dilution technique.
- For QC purposes, the percent recoveries of the **pre-extraction standards** are calculated using the integrated peak areas of **pre-analysis standard(s)**
- This method is not intended to differentiate between target compounds in particle or vapor fractions

EPA OTM-45

Methode

- Filter (**particle-bound PFAS**)
- Condenser
- XAD-2 adsorbent: primary capture of PFAS compounds that pass through the glass or quartz-fiber filter in the **gas phase**;
- a series of impingers for additional capture of PFAS compounds that pass through the primary XAD-2 adsorbent module;
- secondary XAD-2 adsorbent module which is to determine the **breakthrough of PFAS** compounds not captured by the primary XAD-2 adsorbent module and impingers

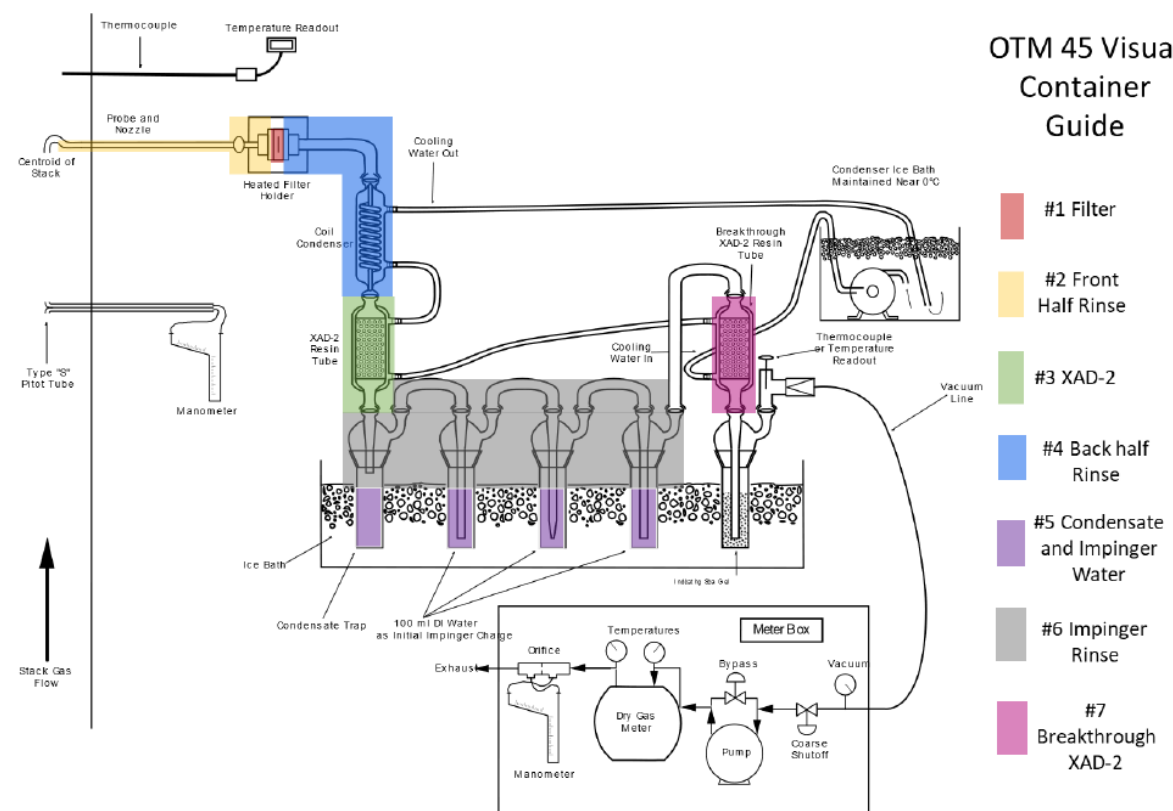


Figure OTM-45-1. Sampling Train

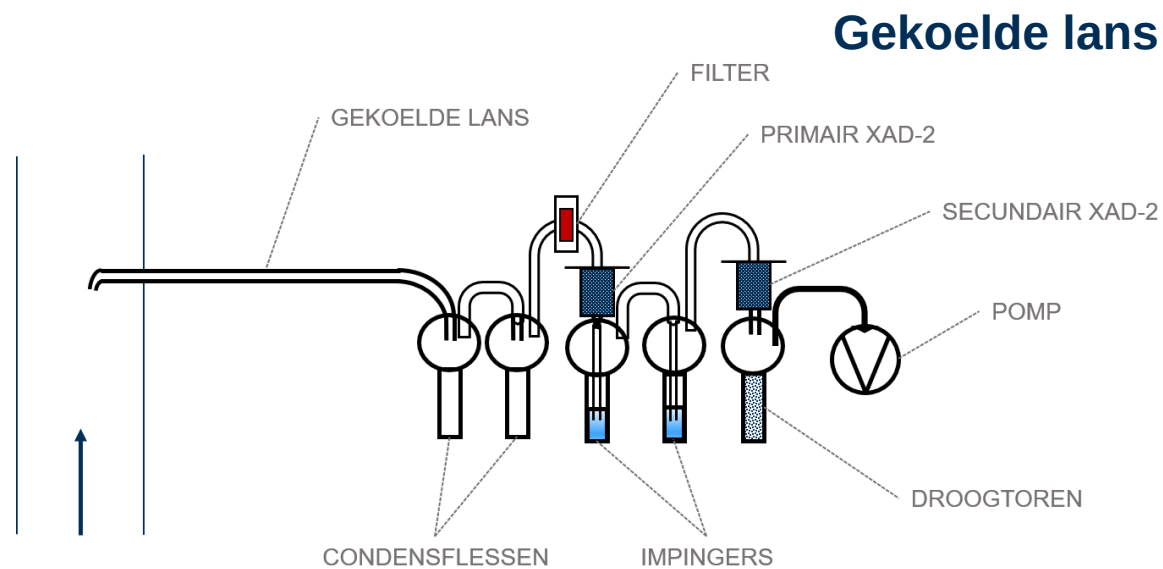
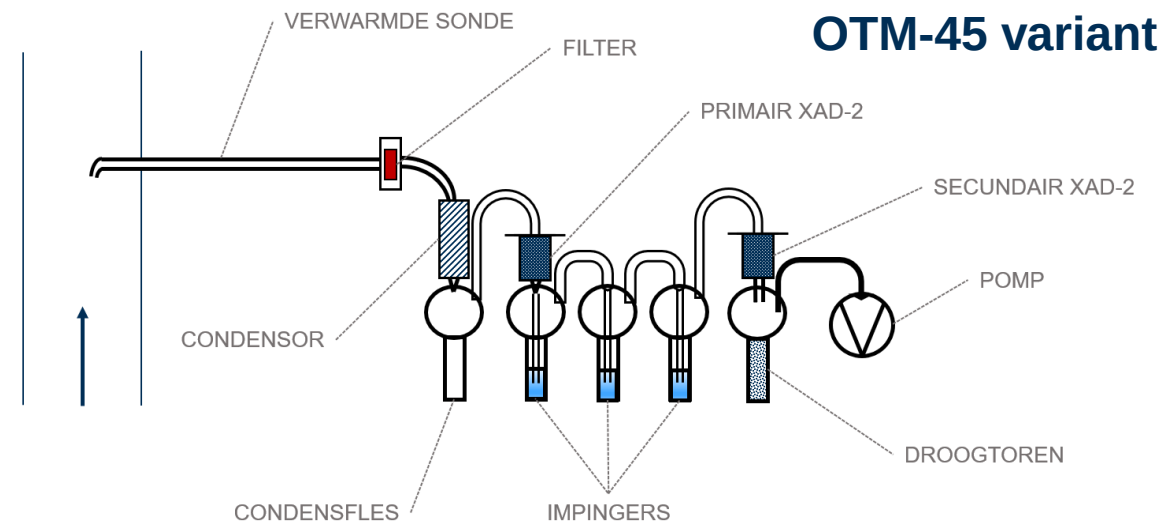
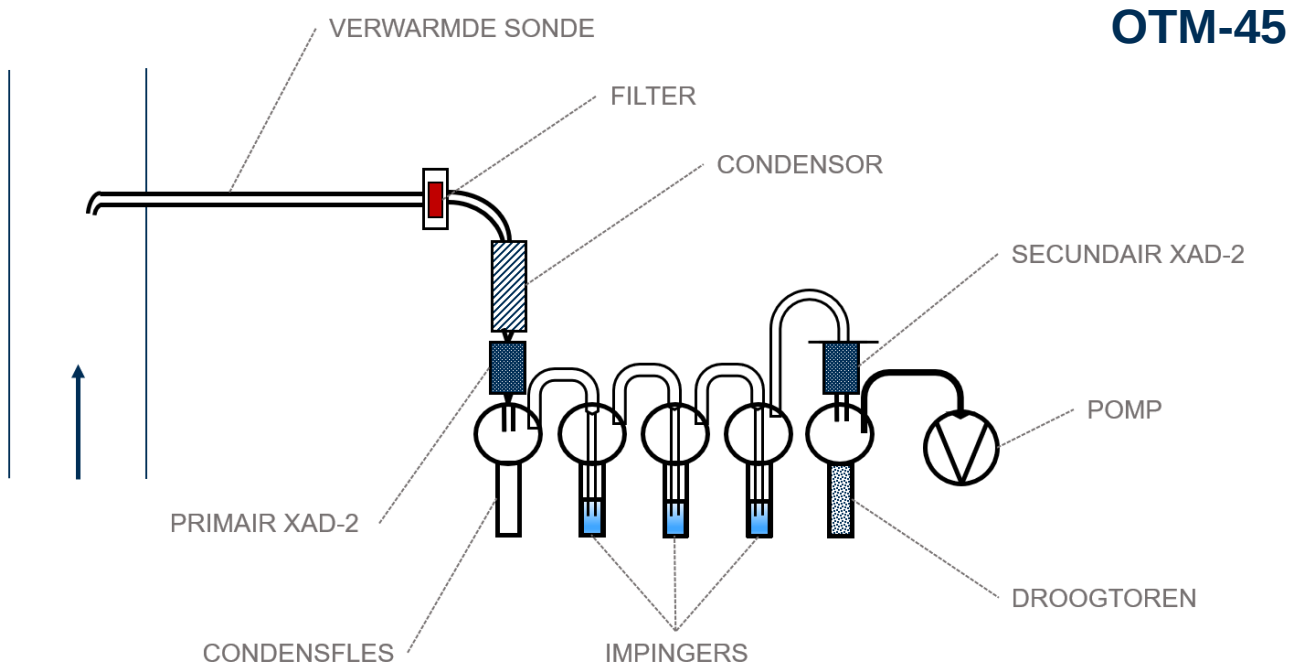
LUC/VI/003

DEEL VI. ZWARE COMPONENTEN MET MEERFASENBEMONSTERING (DIOXINES, PAK's, PCB's)				
LUC/VI/001	<u>Bepaling van het gehalte aan PAK's</u>	09/2019		
LUC/VI/002	<u>Bepaling van het gehalte aan PCDD'S, PCDF'S en dioxineachtige en merker PCB's</u>	09/2021		
LUC/VI/003	Bepaling van de concentratie aan per- en polyfluoroalkylverbindingen (PFAS) in een geleide gasstroom			<u>Ontwerp</u> <u>04/2023</u>

STAALNAME

BEMONSTERINGSTREIN

- Basis: OTM-45
- 2 varianten met condensatie voor XAD-2:
 - Condensfles voor XAD-2 (OTM-variant)
 - Gekoelde lans



SCOPE

BEMONSTERINGSTREIN

- WAC: 52 componenten waarvan 6 (L-/T-)
- Semi-vluchtig en deeltjesgebonden (>C4, kookpunt >100°C)



	Component	CAS	Meetonzekerheid	LOQ (ng/staal)
1	PFBA	375-22-4		
2	PFPeA	2706-90-3		
3	PFHxA	307-24-4		
4	PFHpA	375-85-9		
5	L-PFOA	335-67-1		
6	T-PFOA	335-67-1		
7	PFNA	375-95-1		
8	PFDA	335-76-2		
9	PFUnDA	2058-94-8		
10	PFDoDA	307-55-1		
11	PFTTrDA	72629-94-8		
12	PFTeDA	376-06-7		
13	PFHxDA	67905-19-5		
14	PFODA	16517-11-6		
15	PFBS	375-73-5		
16	PFPeS	2706-91-4		
17	L-PFHxS	355-46-4		
18	T-PFHxS	355-46-4		
29	PFHpS	375-92-8		
20	L-PFOS	1763-23-1		
21	T-PFOS	1763-23-1		
22	PFNS	68259-12-1		
23	PFDS	335-77-3		
24	PFUnDS	749786-16-1		
25	PFDoDS	79780-39-5		
26	PFTTrDS	791563-89-8		
27	4:2FTS	757124-72-4		
28	6:2FTS	27619-97-2		
29	8:2FTS	39108-34-4		
30	10:2FTS	120226-60-0		
31	PFBSA	30334-69-1		
32	MePFBSA	68298-12-4		
33	MePFBSAA	159381-10-9		
34	PFHxSA	41997-13-1		
35	L-PFOSA	754-91-6		
36	T-PFOSA	754-91-6		
37	L-MePFOSA	31506-32-8		
38	T-MePFOSA	31506-32-8		
39	L-EtPFOSA	4151-50-2		
40	T-EtPFOSA	4151-50-2		
41	PFOSAA*	2806-24-8		
42	L-MePFOSAA	2355-31-9		
43	L-EtPFOSAA	2991-50-6		
44	PFDSA	Not available		
45	6:2PAP*	57678-01-0		
46	8:2PAP*	57678-03-2		
47	6:2diPAP	57677-95-9		
48	6:2/8:2diPAP	943913-15-3		
49	8:2diPAP	678-41-1		
50	HFPO-DA	13252-13-6		
51	ADONA	919005-14-4		
52	PFECHS	646-83-3		

PRECLEANING

FILTERS/XAD-2

- Filters
 - Geen precleaning van de filters -> geen contaminatie problemen
- XAD-2
 - Extractie overnacht (16h) met methanol (soxhlet)
 - Verpakt in alu-folie en bewaard in glazen pot (voorgespoeld met methanol en gedroogd bij 40°C) tot gebruik
 - Cleaning max 1 week voor monstername!
- Glaswol
 - Gespoeld met methanol en bij kamertemperatuur gedroogd met N₂

PRECLEANING

GLASWERK

- Initieel: Spoelen warm water / Spoelen methanol / Droging bij 150°C
→ geen blanco problemen
- Contaminatie glaswerk vastgesteld
→ **uitgebreidere wasprocedure bij hergebruik!**
→ **Merken glaswerk voor traceerbaarheid**

Voor nieuw glaswerk is volgende van toepassing:

- Het glaswerk wordt maximaal 2 weken voor staalname gespoeld met warm water, vervolgens gespoeld met methanol en gedroogd bij 150°C. In afwachting van de bemonstering wordt het glaswerk opgeslagen in een afgesloten recipiënt.

Voor bestaand glaswerk dat hergebruikt wordt is volgende van toepassing:

- Het glaswerk wordt achtereenvolgens gedurende 1 uur gesoniceerd met methanol en 1 uur gesoniceerd met cyclohexaan. Het glaswerk dient volledig ondergedompeld te zijn in het desbetreffende solvent.
- Het glaswerk wordt na cleaning met methanol en cyclohexaan uitgestookt bij min. 450°C gedurende min. 3 uur. Het glaswerk is nu klaar voor de bemonstering. In afwachting van de bemonstering wordt het glaswerk opgeslagen in een afgesloten recipiënt.

PROCEDURE STAALNAME

PROCEDURE

- Opbouwen staalnametrein, uitvoeren lektest en verzamelen van veldblanco stalen (4)
- Verwarmen (of koelen) van sonde en filterhuis;
- Installeren van de sonde in het gaskanaal;
- Registreren van gasmeterstanden;
- Starten van de pomp en instellen van vereiste aanzuigdebieten;
- Bemonstering van het afgaskanaal gedurende minstens 3u ($\sim 2 \text{ Nm}^3$);
- Uitvoeren van een nieuwe lektest na bemonstering om te garanderen dat gedurende de meting geen lekken werden gecreëerd.

RECUPERATIE VELDSTALEN

Behandeling van de stalen ten velde:

1. **Filter:** De beladen filter wordt uit de opstelling genomen en in een aluminium verpakte petrischaal aan het labo geleverd.
2. **Spoelsel sonde + filterhouder:** De filterhouder en sonde worden na de staalname (ten velde) 3x gespoeld met alkalische methanol (methanol/1% NH_4OH) en deze spoelvloeistof wordt aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt.
3. **Spoelsel filterhouder tot condensor:** Vanaf de filterhouder (exclusief filterhouder) tot en met condensor wordt na de staalname (ten velde) 3x gespoeld met alkalische methanol (methanol/1% NH_4OH) en aangeleverd aan het labo in een HDPE recipiënt.
4. **Condensaat:** Het condensaat uit de condensfles wordt overgebracht in een gereinigd HDPE recipiënt en aangeleverd aan het labo.
5. **Water:** Het water uit de impingers wordt eveneens overgebracht in een gereinigd HDPE recipiënt (mengstaal van de 3 impingers).
6. **Spoelsel condensfles + impingers:** condensfles en impingers worden 3x nagespoeld met alkalische methanol (methanol/1% NH_4OH) en als mengstaal aangeleverd aan het labo in HDPE recipiënt.
7. **XAD-2:** De XAD-2 patronen worden uit de opstelling genomen en in hun glazen houder (op de uiteindes worden 2 geslepen glazen doppen geplaatst) of in een HDPE pot als afzonderlijke stalen (primair + secundair) aangeleverd aan het labo. Naarmate er via deze methode meer gegevens worden verzameld over het voorkomen van doorbraak, worden de analysevereisten van de XAD-2 patronen als afzonderlijke fracties mogelijks versoepeld.

AGGREGATIE STALEN

BEMONSTERINGSTREIN

- 7 veldstalen → 5 analytische fracties

Tabel 1 Aggregatie veldstalen tot analytische fracties (F1-F5) bij de 3 variant opstellingen (OTM-45, OTM-45 variant en gekoelde lans). De referenties van de veldstalen verwijzen naar de beschreven behandeling van de veldstalen hierboven (§3.5).

FRACTIE	OTM-45	OTM-45 variant	Gekoelde lans
F1	Filter (1) + spoelsel sonde + Filterhouder (2)	Filter (1) + spoelsel sonde + Filterhouder (2)	Filter (1) + Residu (1*)
F2	Spoelsel condensor (3) + condensfles (6)	Spoelsel condensor (3) + condensfles (6)	Spoelsel sonde (2) + spoelsel condensflessen (6)
F3	Primair XAD-2 (7)	Primair XAD-2 (7)	Primary XAD2 (7)
F4	Condensaat (4) + water impingers (5) + spoelsel impingers (6)	Condensaat (4) + water impingers (5) + spoelsel impingers (6)	Condensaat (4) + Filtraat (4*) + water impingers (5) + spoelsel impingers (6)
F5	Secundair XAD-2 (7)	Secundair XAD-2 (7)	Secundair XAD-2 (7)

PFAS ANALYSE

OPWERKING/EXTRACTIE

- Opwerking veldstalen tot afzonderlijke analysefracties (5)
 - Additie interne standaard (IS)
 - LOQ bepaling per analysefractie
- LC-MS/MS analyse van extracten (conform WAC/IV/A/025)
- Griet Jacobs (NM)

QA/QC STAALNAME

1. STAALNAME BLANCO's

- STAALNAME BLANCO's (vs ANALYSE BLANCO's):
 - Medium blanco: filter, XAD-2, water, spoelvloeistof (meegenomen op het veld)
 - Veldblanco: spoelsel, water, filter, XAD-2
 - Naspoelblanco

→ criterium: <10% van grenswaarde/**gemeten waarde** (cfr LUC/0/005 EGW)



QA/QC STAALNAME

2. RECOVERY STANDAARDEN

■ RECOVERY STANDAARDEN

- voor zowel C8 ($^{13}\text{C8}$ -PFOA en $^{13}\text{C8}$ -PFOS) als voor C4 ($^{13}\text{C3}$ -PFBA)
- 30 pg gedopeerd op primair XAD-2 (voor staalname)
- Criterium:
 - 70-130% = ok
 - 50-70% = geflagd
 - <50% = niet ok, niet gerapporteerd

→ Over het algemeen OK voor VITO:

- Veldblanco: gemiddeld 58-90% absoluut en 75-93% gecorrigeerd voor IS
- Veldstalen: gemiddeld 21-99% absoluut en 73-102% gecorrigeerd voor IS

QA/QC STAALNAME

3. DOORBRAAK

- RELATIEVE DOORBRAAK (%)
 - <30% = ok + opgeteld bij som
 - >30% = mogelijke onderschatting (Schouw hermeting desgevallend nodig)

De relatieve doorbraak (RD; %) van PFAS doorheen de bemonsteringstrein wordt per component berekend op basis van de massaverhouding tussen het secundaire (doorbraak) adsorbent (F5) en de som van alle fracties (F1-F5) in de bemonsteringstrein via volgende formule:

$$RD(\%) = \frac{F5_{massa}}{(F1_{massa} + F2_{massa} + F3_{massa} + F4_{massa} + F5_{massa})} \times 100\%$$

RAPPORTERING

TEMPLATE

- **Gemeten massaconcentraties** PFAS per analytische fractie (ng/fractie per component)
 - Veldstalen
 - Veldblanco → QA/QC criterium (<10%)
- **Relatieve doorbraak** (% per component) → QA/QC criterium (<30%)
- **Recovery standaarden** (%) → QA/QC criterium (>50%)
- **Emissieconcentratie** (ng/Nm³ dr per component + som):
 - Som van de fracties (ng) obv ondergrensmethode (<LOQ = 0)
 - Genormaliseerd met het bemonsterde debiet (Nm³ dr)
 - Genormaliseerd voor het referentie zuurstofgehalte (11%)
 - EFSA (T-PFOA, PFNA, T-PFHxS, T-PFOS) vs Totaal (41-52)

ERVARINGEN VITO

ERVARING MBT LUC

TRACEERBAARHEID TREIN

- Specifieke captatie componenten doorheen trein
 - Sulfonzuren → probe/filter
 - Carbonzuren → XAD-2
- Doorbraak (%) te verwaarlozen bij “gewone” schouwen
- Blanco's erg laag bij “gewone” schouwen

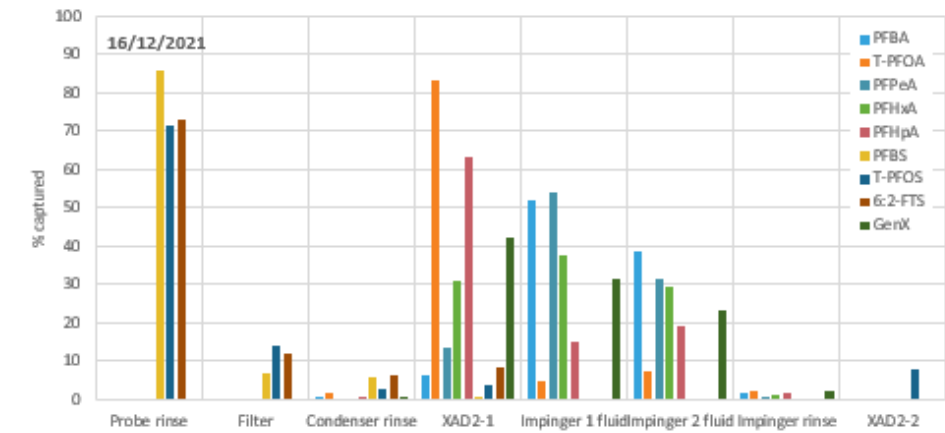
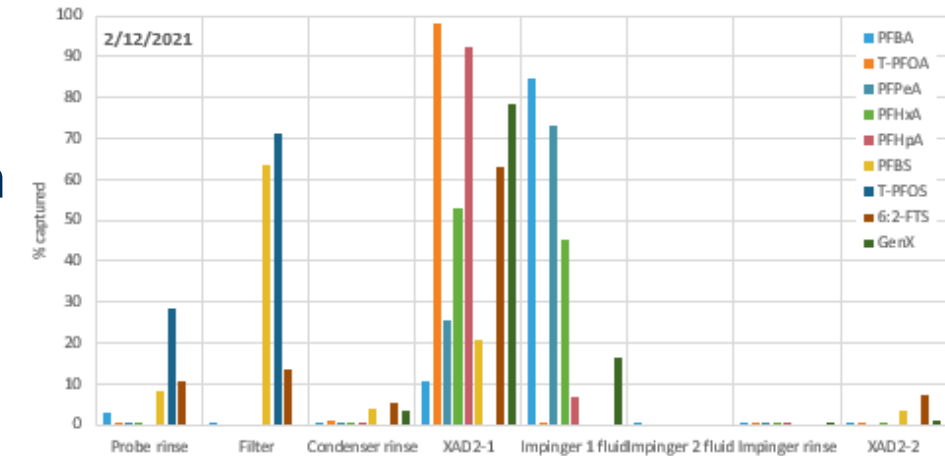
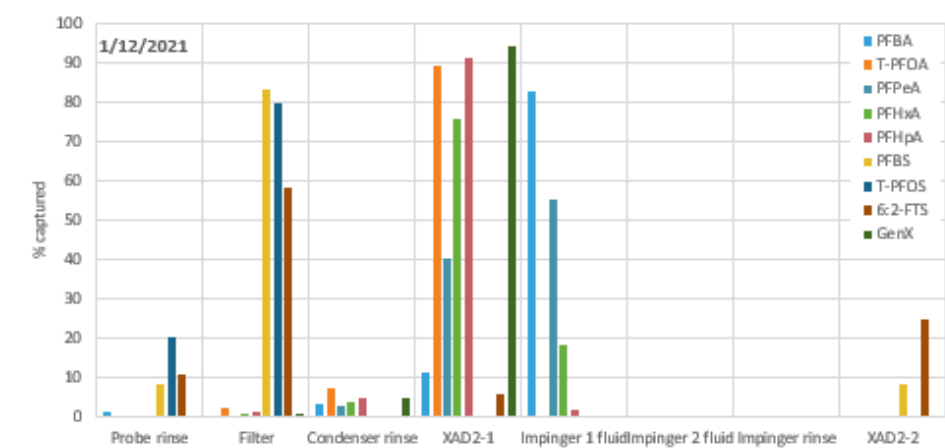
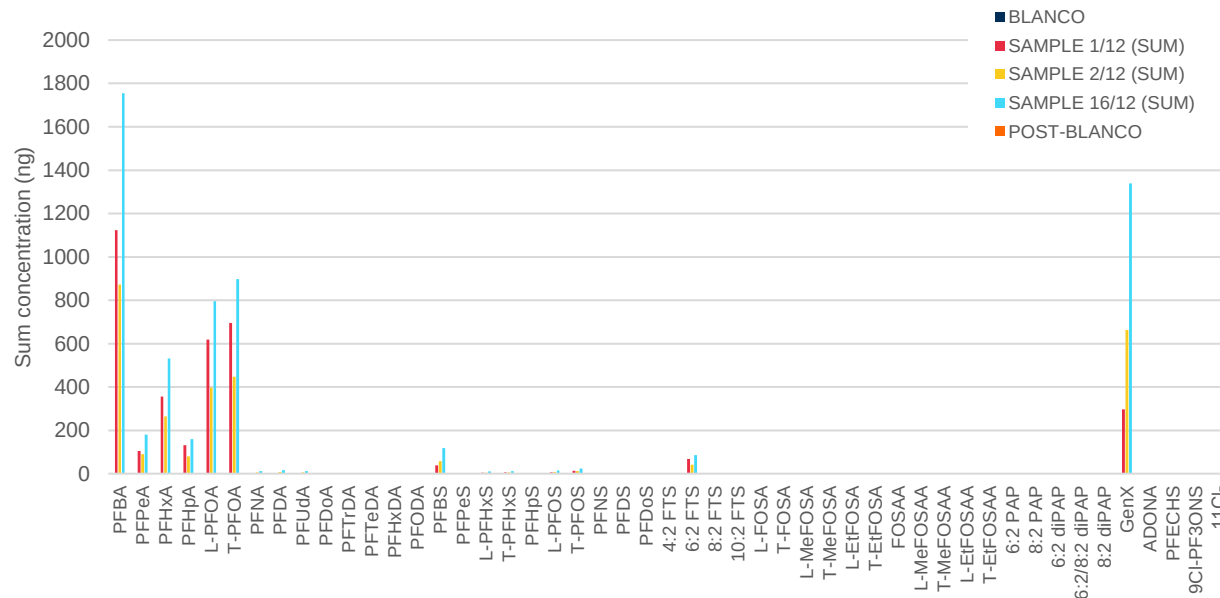
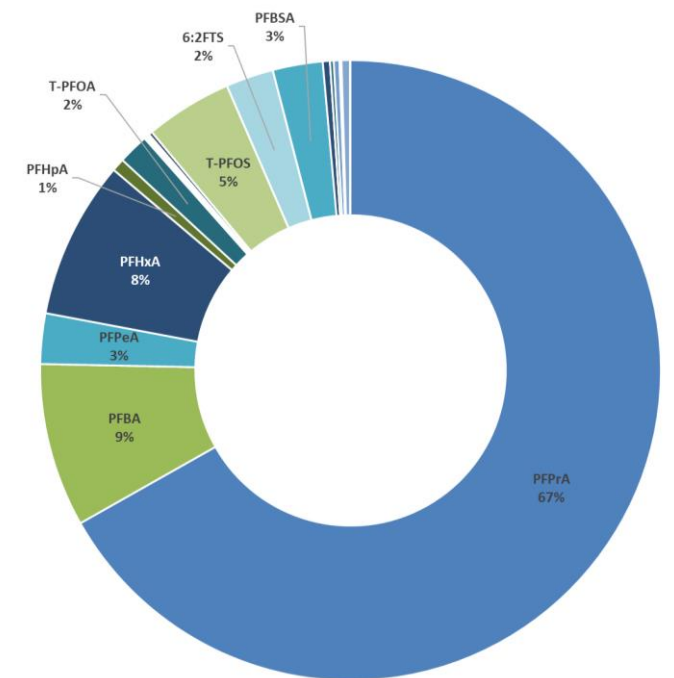
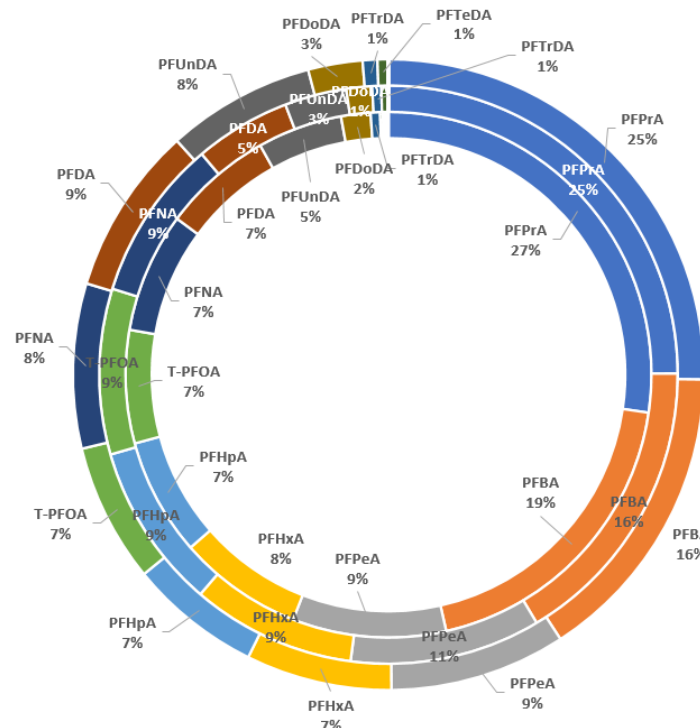


Figure 3 Capture efficiency (% total ng) of the most important (>1%) PFAS compounds throughout the OTM-45 train

FINGERPRINT/CONCENTRATIES

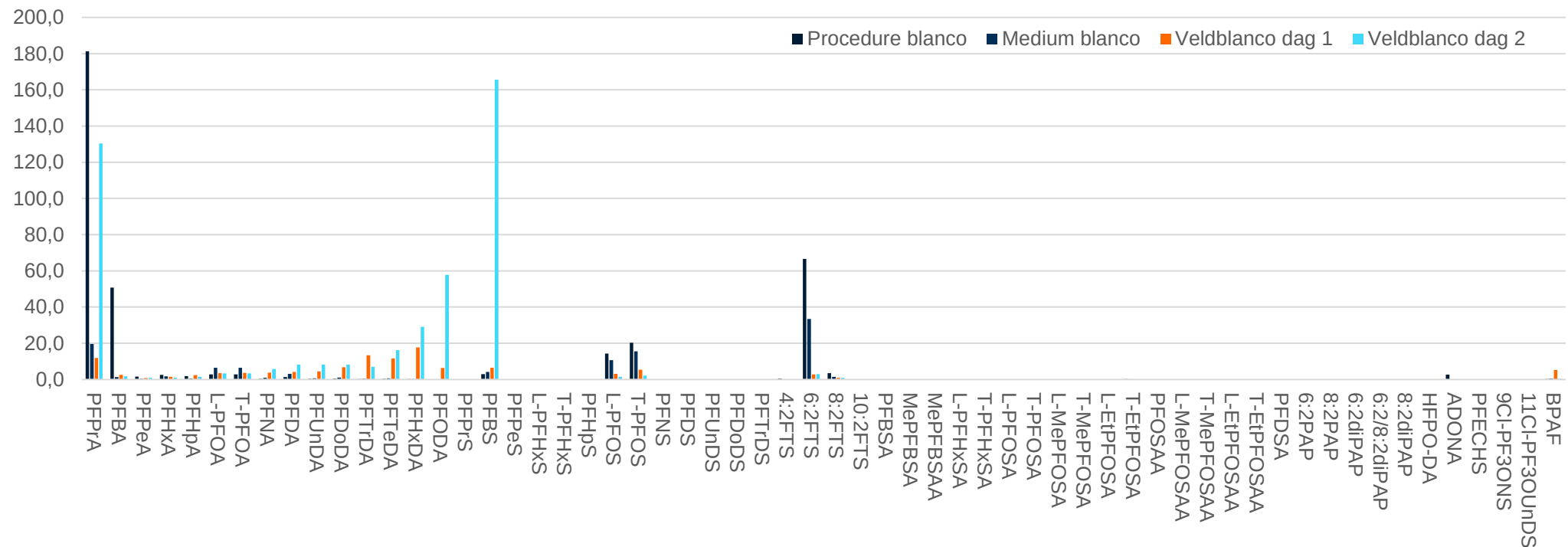
-
- | Chemical Class | Inner Chart (%) | Outer Chart (%) |
|----------------|-----------------|-----------------|
| PFBA | 53% | 71% |
| PFBA | 57% | 53% |
| PFPeA | 1% | 1% |
| T-PFOA | 7% | 9% |
| PFDA | 1% | 1% |
| PFHxA | 2% | 2% |
| PFBS | 0.35% | 0.35% |
| T-PFOS | 15% | 16% |
| T-PFOA | 5% | 5% |
| PFDA | 1% | 1% |
| PFHxA | 4% | 4% |
| T-PFOA | 5% | 5% |
| PFDA | 1% | 1% |
| PFBS | 1% | 1% |
| 6:2 FTS | 1% | 1% |
| T-PFOS | 13% | 13% |
| GenX | 4% | 4% |



ERVARINGEN MBT LUC

CONTAMINATIE GLASWERK

- Contaminatie glaswerk → dankzij QA/QC: veldblanco's, niet in procedure/medium blanco
→ wasprocedure met cyclohexaan bij hergebruik glaswerk!



ERVARINGEN MBT LUC

AFWIJKINGEN OTM-45

- Gebaseerd op praktijkervaring (observatie blanco's, herhaalde metingen,...) en communicatie labo's/EPA
 - Verhitte leiding tussen filterhouder en condenser: niet nodig
 - Condensaat door XAD-2: varianten staalname
 - Analytische fracties: 4 → 5
 - Medium blanco's bij elke campagne: versoepeld obv glaswerkgebruik
 - Concentratie ammoniak in methanol 5% → 1%
 - Kwaliteitscontroles (vb filter/XAD-2): inbegrepen in blanco-metingen
 - Reinigen aluminiumfolie (3x alk methanol): niet nodig
 - Recovery standaard voor PFOA en PFOS: extra standaard voor C4 (PFBA)
 - Wasprocedure: Extractie/Spoeling cyclohexaan
 - Contaminatie XAD-2 bij lange bewaring → cleaning max 1 week voor monstername

VALIDATIE METHODIEK

RINGTESTEN

AFGEROND

- Proefronde/ringtesten met commerciële labo's:
 - **Ronde 1:** Analyse (12 componenten): **PFHxS, L-PFOA, PFNA, T-PFOS, PFHxA, PFBA, PFDA, PFBS, 6:2FTS, L-PFOA, HFPO-DA, ADONA**
 - Kwantitatieve analyse labo: OK!
 - **Ronde 2:** Staalname (4 componenten): **PFBA, T-PFOS, T-PFOA en PFHxA**
 - Gelijkwaardigheid staalnametreinen: OK*!
- **Ronde 3 (2023):** Patrick Berghmans (NM)

**Problemen PFOS recoveries/LOQ bepaling (per fractie vs hoogste)*

VALIDATIE STAALNAMETREIN

ONGOING

→ Contaminatie waargenomen: validatie herhaald!

- **Reproduceerbaarheid/meetonzekerheid** op basis van 3 metingen:
 - Spiking filter, XAD-2 en impinger met 50 natieve componenten (+ recovery standaarden)
 - Sampling 3u omgevingslucht op achtergrondlocatie (Mol)
 - Meetonzekerheid per component berekend op basis van spreiding op 3 metingen (bias/cpd)
- **LOQ** op basis van extra bemonsteringstrein (zonder spiking)
 - Sampling 3u omgevingslucht op achtergrondlocatie (Mol)
 - Geen spiking filter, XAD-2 en impinger met natieve componenten (wel recovery standaarden)



VRAGEN?