

# PFAS in emissies- Vergelijkende metingen

Labsdag 2023

Patrick Berghmans

## **Fase 1 lab proef : vergelijkende analysemetingen**

- Analyse van een set emissie monsters (XAD en impinger vloeistof)
- Resultaten insturen voor 15/05/22
- Indien geslaagd naar volgende ronde

## **Fase 2 praktische proef : vergelijkende stackmetingen**

- Selectie procesinstallatie en opmaak meetopzet voor vergelijkende metingen
- Briefing van de deelnemende laboratoria met
  - Toelichting OTM-sampling methode
  - Praktische afspraken meting
- Uitvoering stackmetingen op een installatie simultaan met VITO
- PFAS analyse van de genomen stalen
- Verwerking, evaluatie en rapportage resultaten

# InterlaboratoriumPROEF PFAS 2022 Lucht F1- Monsters

- 4 Monsters (anoniem)
  - 2 glazen vials met 30 gram XAD2
  - 2 flessen (LDPE) met 100 mL water
  - **Volledig monster in opwerking nemen**

XAD  
impinger

Etiketering	LABO1
ILC PFAS emission 2022	1.1
ILC PFAS emission 2022	1.2
ILC PFAS emission 2022	1.3
ILC PFAS emission 2022	1.4

#	afkorting	CAS number	name
1	PFHxS	355-46-4	perfluor-n-hexaansulfonzuur
2	L-PFOA*	335-67-1	perfluor-n-octaanzuur
3	PFNA	375-95-1	perfluor-n-nonaanzuur
4	T-PFOS**	1763-23-1	perfluor-n-octaansulfonzuur
5	PFHxA	307-24-4	perfluor-n-hexaanzuur

6	PFBA	375-22-4	perfluor-n-butaanzuur
7	PFDA	335-76-2	perfluor-n-decaanzuur
8	PFBS	375-73-5	perfluor-n-butaansulfonzuur
9	6:2 FTS	27619-97-2	6:2 fluortelomeersulfonzuur
10	L-PFOSA	754-91-6	perfluor-n-octaansulfonamide
11	HFPO-DA	13252-13-6	perfluor-2-propoxypropaanzuur
12	ADONA	919005-14-4	4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur

## InterlaboratoriumPROEF PFAS 2022 Lucht F1- Evaluatiecriteria

- Voor 5 componenten -> evaluatie criterium
  - z-score = 20%
    - 70% van de componenten dienen binnen de 2z grenzen te vallen
    - 60% van alle resultaten (per monster) dienen ook binnen 2z grenzen te vallen
  - Geen enkel resultaat buiten 3z
- Voor de andere componenten
  - Kwantificatie maar geen criterium

#	afkorting	CAS number	name
1	PFHxS	355-46-4	perfluor-n-hexaansulfonzuur
2	L-PFOA*	335-67-1	perfluor-n-octaanzuur
3	PFNA	375-95-1	perfluor-n-nonaanzuur
4	T-PFOS**	1763-23-1	perfluor-n-octaansulfonzuur
5	PFHxA	307-24-4	perfluor-n-hexaanzuur

6	PFBA	375-22-4	perfluor-n-butaanzuur
7	PFDA	335-76-2	perfluor-n-decaanzuur
8	PFBS	375-73-5	perfluor-n-butaansulfonzuur
9	6:2 FTS	27619-97-2	6:2 fluortelomeersulfonzuur
10	L-PFOSA	754-91-6	perfluor-n-octaansulfonamide
11	HFPO-DA	13252-13-6	perfluor-2-propoxypropaanzuur
12	ADONA	919005-14-4	4,8-dioxa-3H-perfluormonaanzuur

## XAD 2

Component	Ref. waarde (ng/sample)	Labo 1				Labo 2				Labo 3				Labo 4				Labo 5											
		Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking									
PFHxS	92,9	90,33	101,64	99,52	97,2	5%	0,2	88,5	92,63	94,1	91,7	-1%	-0,1	59,26	70,15	69,43	66,3	-29%	-1,4	63,1	68,2	64,7	65,3	-30%	-1,5	93	97	97	95,7
L-PFOA*	490	407,2	422,12	418,15	415,8	-15%	-0,8	440,37	445,48	439,84	441,9	-10%	-0,5	498	593	566	552,3	13%	0,6	425	425	427	425,7	-13%	-0,7	430	460	430	440,0
PFNA	98,0	85,69	86,79	88,79	87,1	-11%	-0,6	99,01	94,64	94,59	96,1	-2%	-0,1	105	127	133	121,7	24%	1,2	93,1	96,2	99,5	96,3	-2%	-0,1	87	91	92	90,0
T-PFOS**	91,1	91,82	91,8	95,89	93,2	2%	0,1	86,6	85,24	85,27	85,7	-6%	-0,3	65,41	96,53	90,53	84,2	-8%	-0,4	54,2	75,6	57,8	62,5	-31%	-1,6	110	120	130	120,0
PFHxA	245	252,12	244,87	237,39	244,8	0%	0,0	232,14	226,3	232,9	230,4	-6%	-0,3	345,06	288,6	303,68	312,4	28%	1,4	227	226	227	226,7	-7%	-0,4	220	230	230	226,7
PFBA	490	446,71	457,71	470,85	458,4	-6%	-0,3	478,61	479,29	479,22	479,0	-2%	-0,1	564,19	679,48	671,81	638,5	30%	1,5	460	479	484	474,3	-3%	-0,2	480	510	490	493,3
PFDA	49,0	43,23	46,63	43,17	44,3	-10%	-0,5	46,51	46,78	47,5	46,9	-4%	-0,2	54,2	65,02	69,04	62,8	28%	1,4	47,6	44,9	45,6	46,0	-6%	-0,3	45	47	48	46,7
PFBS	60,9	53,07	58,39	58,45	56,6	-7%	-0,4	54,94	56,6	57,56	56,4	-7%	-0,4	46,72	42,23	42,8	43,9	-28%	-1,4	49,9	42,3	45	45,7	-25%	-1,2	55	59	57	57,0
6:2 FTS	93,3	45,4	45,93	41,53	44,3	-53%	-2,6	101,23	103,48	101,1	101,9	9%	0,5	82,45	89,55	59,08	77,0	-17%	-0,9	102,8	112	112	108,9	17%	0,8	34	34	36	34,7
L-PFOA	70,0	69,23	71,41	66,35	69,0	-1%	-0,1	72,18	72,81	71,29	72,1	3%	0,2	75,01	105,54	94,52	91,7	31%	1,6	100	92,2	96,1	96,1	37%	1,9	71	71	75	72,3
HFPO-DA	196	164,47	122,39	157,56	148,1	-24%	-1,2	193,82	200,41	197,75	197,3	1%	0,0	2,49	2,83	2,82	2,7	-99%	-4,9	226	185	188,9	200,0	2%	0,1	130	150	150	143,3
ADONA	46,2	43,86	43,33	48,53	45,2	-2%	-0,1	42,05	43,89	43,64	43,2	-6%	-0,3	15,81	14,82	20,55	17,1	-63%	-3,2	63,9	48,5	49,8	54,1	17%	0,9	79	67	66	70,7

\*only linear PFOA

\*\*sum of linear and branched PFOS

## Impingers

Component	Ref. waarde (ng/sample)	Labo 1				Labo 2				Labo 3 (gecorrigeerd)				Labo 4				Labo 5											
		Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking	Z-score	Resultaat (ng/sample)	Gemiddelde (ng/sample)	% afwijking									
PFHxS	46,5	49,98	47,82	50,63	49,5	7%	0,3	47,28	47,47	47,43	47,4	2%	0,1	57,9	53,5	63,1	58,2	25%	1,3	49,8	49,0	49,7	49,5	7%	0,3	42	37	38	39,0
L-PFOA*	245	215,59	208,95	209,31	211,3	-14%	-0,7	235,32	233,55	239,68	236,2	-4%	-0,2	243,2	206,6	212,1	220,6	-10%	-0,5	216	216,2	209	213,7	-13%	-0,6	280	270	230	260,0
PFNA	39,2	35,97	37,08	34,41	35,8	-9%	-0,4	39,69	40,23	40,121	40,0	2%	0,1	35,4	40	40,6	38,7	-1%	-0,1	39,1	37,6	40,7	39,1	0%	0,0	36	32	32	33,3
T-PFOS**	54,7	51,28	53,59	53,98	53,0	-3%	-0,2	53,5	53,64	53,3	53,5	-2%	-0,1	66,6	72,3	66,9	68,6	25%	1,3	47,8	44,9	49,4	47,4	-13%	-0,7	49	40	43	44,0
PFHxA	98,0	98,12	96,29	95,56	96,7	-1%	-0,1	100,9	102,01	103,79	102,2	4%	0,2	80,8	91,2	100,7	90,9	-7%	-0,4	93,1	89,9	93,4	92,1	-6%	-0,3	100	95	89	94,7
PFBA	245	243,92	239	238,05	240,3	-2%	-0,1	240,45	241,44	240,85	240,9	-2%	-0,1	301	298,1	300,1	299,7	22%	1,1	222	226	242	230,0	-6%	-0,3	260	260	230	250,0
PFDA	29,4	26,08	26,02	25,84	26,0	-12%	-0,6	28,57	27,88	28,49	28,3	-4%	-0,2	30,1	30,5	36,5	32,4	10%	0,5	27	25,5	26,6	26,4	-10%	-0,5	26	22	23	23,7
PFBS	34,8	32,87	32,37	36,09	33,8	-3%	-0,1	36,59	36,11	36,28	36,3	4%	0,2	39,5	33,3	30,6	34,5	-1%	0,0	34,9	34,3	34,4	34,5	-1%	0,0	34	32	30	32,0
6:2 FTS	93,3	29,79	29,06	28,75	29,2	-69%	-3,4	96,89	94,51	99,05	96,8	4%	0,2	89,8	66,7	103,4	86,6	-7%	-0,4	99,2	117	108	108,1	-16%	0,8	120	110	100	110,0
L-PFOA	70,0	65,08	67,52	67,65	66,8	-5%	-0,2	71,15	70,97	71,01	71,0	2%	0,1	75,4	101,1	105,4	94,0	34%	1,7	64,4	66,9	65	65,4	-6%	-0,3	60	49	57	55,3
HFPO-DA	98,0	72,42	73,08	69,26	71,6	-27%	-1,3	100,26	100,6	100,85	100,6	3%	0,1	1,1	1,1	1,1	1,1	-99%	-4,9	115	93,6	95	101,2	3%	0,2	120	95	92	102,3
ADONA	27,7	26,35	27,44	25,72	26,5	-4%	-0,2	33,34	32,98	33,21	33,2	20%	1,0	2,4	2,5	2,5	2,5	-91%	-4,6	33,2	26,4	26,4	28,7	4%	0,2	27	25	25	25,7

\*only linear PFOA

\*\*sum of linear and branched PFOS

	Criterion	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4
60% XAD-2 goed	#  z-score  ≤ 2:3	#  z-score  ≤ 2	5	5	5
60% Impingers goed	#  z-score  ≤ 2:3	#  z-score  ≤ 2	5	5	5
70% alles goed	#  z-score  ≤ 2:7	#  z-score  ≤ 2	10	10	10
Buiten 32	geen	OK	OK	OK	OK
Kwantificatie	alle componenten	OK	OK	OK	OK

## FASE II: Interlaboratorium proef ten velde

### BIJKOMENDE INFO

- Locatie Indaver: Haven 550, Poldervlietweg 5, 2030 Antwerpen
- Meetpunt: DRAAITROMMELOVEN 2 (DTO 2)
- Timing 1e week oktober 2022:
- Voorziene (simultane) start metingen: 11u
  - Indien de staalname tijdens de test door 1 van beide labo's gestopt wordt gedurende korte tijd, wordt de staalname door het andere labo eveneens gestopt .

- Criterium voor 4 individuele componenten PFBA, T-PFOS, T-PFOA en PFHxA + som van deze 4 componenten
- Criterium = toegelaten afwijking tov VITO-resultaat
- Criterium: rekening gehouden met
  - > Ringtest analyse: aantal parameters in rekening gebracht
    - spreiding op resultaat van de verschillende labo's
    - BIAS VITO
    - BIAS gemiddelde waarde labo's tov referentie
  - > Bijkomende MO staalname
- Z-score = 22%
- Criterium
  - min. 3 componenten binnen de 2z grenzen ( $\leq 2z$ )
  - max. 1 component tussen 2z en 3z grens ( $2z < \text{resultaat} \leq 3z$ )
  - geen enkel resultaat hoger dan 3z ( $> 3z$ )
  - somtotaal 4 vermelde componenten ook binnen 2z ( $\leq 2z$ ) :
  - “< resultaten” worden meegeteld als ondergrensmethode = 0

## FASE II: Interlaboratorium proef ten velde - Richtlijnen

- Sample Volume
  - > Minimaal 3 uur → minimaal 2 Nm<sup>3</sup> aanzuigen
  - > VITO bezorgt volgende gegevens aan labo's: T, P, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>
  - > Labo's dienen zelf snelheid te meten ifv isokinetisme
- Spoelvloeistof : 1% ammonium hydroxide in methanol
- Nozzle diameter
  - > Niet vastgelegd in OTM-45
  - > VITO gebruikt standaard 5 mm voor stack metingen
    - 5mm toegelaten omwille van tegendruk impinger train
    - // EPA method 5 (0.32 to 1.27 cm (1/8 to 1/2 in) inside diameter (ID))



## FASE II: Interlaboratorium proef ten velde - Rapportering

- Rapportering
  - A. Rapportering ikv van de evaluatie volgens de opgegeven criteria
    - van de 4 individuele componenten PFBA, T-PFOS, T-PFOA en PFHxA per fractie (opm geen beoordeling per fractie)
    - somconcentratie van elke component over de verschillende fracties in ng/Nm<sup>3</sup> bij 11 vol% O<sub>2</sub>
    - somconcentratie van de 4 componenten in ng/Nm<sup>3</sup> bij 11 vol % O<sub>2</sub>
    - Zie rapporteerbestand in bijlage
  - B. Algemene rapportering van alle gemeten componenten (Zie WAC/IV/A/025 ) conform de normale rapporteer-template van het labo (wordt niet beoordeeld)
- Rapportering tegen 4/11/2022

*Noot: Testresultaten van de verschillende varianten kunnen desgevallend (anoniem) en mist goedkeuring van de exploitant gedeeld worden met EPA in het kader van uitwisseling kennis/ervaring (in beide richtingen)*

- Overzicht
  - Per fractie
    - Labo's:
      - Zelfde LOQ's voor alle fracties
      - Hogere LOQ's
- Bepalingsmethode LOQ's (LUC)?

## Resultaten obv ondergrens (zonder omrekening O2)

		PFBA	T-PFOS	T-PFOA	PFHxA	SOM
% afwijking tov VITO	LABO 1	-29%	-100%	-42%	-28%	-44%
	LABO 2	41%	-99%	7%	-17%	7%
	LABO 3	8%	-100%	-18%	-14%	-15%

	VITO		VITO		VITO	
	PFBA	PFBA	PFBA	PFBA	PFBA	PFBA
	375-22-4	375-22-4	375-22-4	375-22-4	375-22-4	375-22-4
	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl
	e	e	e	e	e	e
spoelsel sonde + filter	<b>22</b>	2.31	<b>4.0</b>	< 5	<b>0.87</b>	< 5
spoelsel condensor/backhalf + spoelsel condensaatpot (impinger 1)	<b>2.3</b>	3.51	<b>5.4</b>	< 5	<b>4.0</b>	
primair XAD2	<b>24</b>	10.10	<b>31</b>	< 5	<b>31</b>	91
Condensaat + impinger water + spoelsel impingers (impinger 2,3,4)	<b>130</b>	310.80	<b>300</b>	426	<b>120</b>	23
Secundair XAD2	<b>3.5</b>	3.28	<b>0.7</b>	< 5	<b>5.0</b>	< 5
	<b>T-PFOS</b>	<b>T-PFOS</b>	<b>T-PFOS</b>	<b>T-PFOS</b>	<b>T-PFOS</b>	<b>T-PFOS</b>
	1763-23-1	1763-23-1	1763-23-1	1763-23-1	1763-23-1	1763-23-1
	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl	ng/sampl
	e	e	e	e	e	e
spoelsel sonde + filter	<b>2.1</b>	0.13	<b>2.1</b>	< 5	<b>0.4</b>	< 5
spoelsel condensor/backhalf + spoelsel condensaatpot (impinger 1)	<b>1.9</b>	0.05	<b>&lt;2.4</b>	< 5	<b>1.8</b>	
primair XAD2	<b>3.2</b>	0.13	<b>&lt;3.3</b>	< 5	<b>3.5</b>	< 5
Condensaat + impinger water + spoelsel impingers (impinger 2,3,4)	<b>36</b>	0.32	<b>43</b>	< 5	<b>50</b>	< 5
Secundair XAD2	<b>2.9</b>	0.04	<b>2.8</b>	< 5	<b>3.1</b>	< 5

- VITO
  - Interne validatie 50 componenten ongoing
- Ringtesten:
  - Proefronde 1 – Analyse door 5 labo's : 12 (5) componenten
  - Proefronde 2- Staalname door 3 labo's : ok voor 3 componenten
- **Voorstel najaar 2023:**
  - Proefronde 3 – Staalname + Analyse
    1. Meetopstelling van elk labo spiking van XAD2/filter(glaswol)/impinger (50 componenten WAC) (foto's van de recipienten van de 3 fracties worden vooraf doorgestuurd naar VITO)
    2. Extra fracties XAD2/filter(glaswol)/impinger gespiked + blanco
    3. Simultane bemonstering (labo's + VITO) omgevingslucht op achtergrondlocatie ged.3h op VITO
    4. Opwerking en analyse van
      - a. bemonsterde fracties → 1 set
      - b. Niet-bemonsterde XAD2/filter/impinger + blanco → 1 set



Instructies+ beoordelingscriteria worden medegedeeld afz. overleg met deelnemende labo's