Implementatie en optimalisatie van de TOP analyse voor PFAS met een UHPLC-MS/MS

Job van Rietschoten

Documentnummer: 2019.WLAB02 Stageperiode: 23 oktober 2018 – 23 april 2019 Stagementor: Bert Mast Stagebegeleider(s): Wietske de Haan, Jari Claassen



Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Titelblad

Opleiding

Instituut	: Rijkswaterstaat, ministerie van infrastructuur en waterstaat
Afdeling Adres	: Anorganisch laboratorium : Zuiderwagenplein 2 8224 AD, Lelystad Nederland
Stagebegeleiders:	
Begeleider	: Wietske de Haan
Telefoonnummer	: +31 6 11 87 69 72
E-mailadres	: wietske.de.haan@rws.nl
Begeleider	: Jari Claassen
Telefoonnummer	: +31 6 11 87 69 81
E-mailadres	: jari.claassen@rws.nl
Stageperiode Paraaf	: 23 oktober 2018 – 23 april 2019
Opleidingsinstituut	: Hogeschool Leiden
Adres	: Zernikedreef 11
	: 2333 CK, Leiden
	: Nederland
Stagedocent	: Bert Mast
E-mailadres	: <u>mast.b@hsleiden.nl</u>
Student	: Job van Rietschoten
Studentennummer	: S1094040

: Analytische Chemie



Voorwoord

Voor u ligt het verslag dat ik geschreven heb naar aanleiding van mijn afstudeerstage bij het laboratorium van Rijkswaterstaat te Lelystad. Bij Rijkswaterstaat heb ik 12 maanden stage mogen lopen, waarvan 6 maanden werden besteed aan het afstudeeronderzoek.

Ik heb met veel plezier aan mijn afstudeeropdracht gewerkt. Voor deze opdracht mocht ik mij voornamelijk bezighouden met de optimalisatie van een monstervoorbewerking. Hier had ik nog maar weinig ervaring mee, en ik zag deze opdracht dan ook als een leuke nieuwe uitdaging. Tijdens de afstudeerstage kon ik altijd rekenen op mijn stagebegeleiders, Wietske de Haan en Jari Claassen. Zij stonden altijd klaar om mee te denken en eventuele vragen te beantwoorden.

Ook ben ik dankbaar voor de vrijheid die mij tijdens mijn stages bij Rijkswaterstaat werd geboden. Door deze vrijheid heb ik mij kunnen ontwikkelen op gebieden waar ik na mijn opleiding graag meer aandacht aan wil besteden. Eén van deze gebieden is de omgang met data en daarbij het ontwikkelen van software voor dataverwerking. Voor mijn afstudeeropdracht werd veel data verkregen, aan de hand van deze data heb ik mijzelf verder kunnen ontwikkelen op het gebied van programmeren.

Bij dezen wil ik graag mijn stagebegeleiders en Ingrid Bakker bedanken voor hun goede begeleiding en ondersteuning tijdens de uitvoering van de stage(s). Ook wil ik alle medewerkers, en gezellige mede stagiaires, van Rijkswaterstaat bedanken voor de leuke tijd die ik hier heb mogen beleven.

Veel leesplezier toegewenst.

Job van Rietschoten

17 mei 2019



Abstract

Perfluoro alkyl substances (PFAS) are substances in which contain multiple fluorine atoms. The fluorine atoms are bound to, often, long carbon chains. PFAS are able to repel dirt and water, due to the large amount of fluorine atoms in the molecules. PFAS are also chemically and thermally stable. Many of these PFAS are suspected of, or familiar with, carcinogenic and/or reprotoxic effects and are known to bioaccumulate. These properties are which makes PFAS – potentially – dangerous.

In this study, PFAS are subdivided into three substance groups. These substance groups consist of perfluoro carboxylic acids (PFCA); perfluoro sulfonic acids (PFSA) and PFAS precursors. PFCA and PFSAs are substances with fully fluorinated carbon chains which contain a carboxylic acid (PFCA) or sulfonic acid (PFSA). PFAS precursors are PFAS compounds which can be oxidized to PFCA and/or PFSAs.

Due to the – potentially – dangerous properties of PFAS, 31 different PFAS compounds are monitored in surface water by Rijkswaterstaat using an SPE-LC-MS/MS method. In addition to these 31 different PFAS compounds, there may be many more PFAS compounds present in the surface water. However, it is unknown which PFAS compounds and how many more of these compounds are present in surface water. To visualize the amount of hidden PFAS compounds, the Total Oxidizable Precursor (TOP) method can be used. The TOP-method oxidizes all PFAS precursors to PFCA and / or PFSAs. After oxidation of the PFAS precursors, the PFAS can be analysed with the PFAS target analysis of Rijkswaterstaat. The determination of present unknown PFAS precursors in surface- and saltwater, can be achieved by comparing PFAS concentrations of samples to which the TOP-method is and isn't applied. When the TOP-method is applied, it is impossible to identify the PFAS precursors from which the PFCA and/or PFSA's were oxidized.

In this study the TOP-method was used to demonstrate the presence of unknown PFAS precursors. The TOP-method was implemented and optimized by using PFAS added blanks. Surface water samples using the TOP-method contained higher PFAS concentrations compared to samples that were analysed via the PFAS target analysis. The TOP-method has not yet been optimized for saltwater, more research is needed to achieve an optimal TOP-method for salt water.



Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Inhoudsopgave

Voorwoord	
Abstract	
Afkortingen	6
1 Inleiding	7
2 Theoretische achtergrond	
2.1 Total Oxidizable Precursor	
2.2 Vaste-fase extractie	
2.3 UHPLC-MS/MS	
2.3.1 Vloeistofchromatografie	
2.3.2 Tandem massaspectrometrie	
3 Experimenteel	
3.1 Benodigdheden	
3.1.1 Reagentia	
3.1.2 Apparatuur	
3.2 Werkwijze	
3.2.1 TOP-methode	
3.2.2 Analyse van perfluorverbindingen in oppervlaktev	water met LC-MS/MS 17
3.2.3 Oppervlakte- en zoutwater monsters	
3.3 Uitvoering	
4 Resultaten en discussie	
4.1 TOP-methode	
4.1.1 Implementatie TOP-methode	
4.1.2 Optimalisatie TOP-methode	
4.2 Oppervlakte- en zoutwater monsters	
Controle optimalisatie TOP-methode	
PFAS fluor concentraties	
5 Conclusie en aanbevelingen	
5.1 Aanbevelingen	
6 Literatuur	
7 Bijlages	
Bijlage A Chemicaliënoverzicht	
Bijlage B PFAS in PFAS doelstofanalyse	



Bijlage C	Risio	o-inventarisatie	44
Bijlage D	Voo	rbeeldberekening PFAS fluor concentraties	47
Bijlage D.	.1	Voorbeeldberekening PFOA in fictief monster	47
Bijlage E	Ver	gelijkingen	50
Bijlage E.	1	Statistiek	50
Bijlage F	Resu	ıltaten	51
Bijlage F.	1	Implementatie en optimalisatie	51
Bijlage F.	2	Oppervlakte- en zoutwater monsters	54
Bijlage G	Kalil	pratiestandaarden PFAS doelstofanalyse	59
Bijlage H	Voo	rschrift PFAS Rijkswaterstaat	60



Afkortingen

•	8:2 FTS	-	8:2 fluortelomeer sulfonaat
•	AG	-	Aantoonbaarheidsgrens
•	FRD-902	-	perfluor-2-propoxypropaanzuur
•	FRD-903	-	ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)
			propanoaat
•	HESI	-	Heated Electrospray Ionisation (verhitte elektrospray ionisatie)
•	IE	-	Ion Exchange
•	IS	-	Interne Standaard
•	LC	-	Liquid Chromatography (Vloeistof chromatografie)
•	MS/MS	-	Tandem Mass Spectrometry (tandem massa spectrometrie)
•	NP	-	Normal Phase (normale fase)
•	PFAS	-	Perfluoroalkyl acid (perfluor alkyl zuur)
•	PFAS	-	Perfluorakyl substances (Perfluor alkyl stoffen)
•	PFC	-	Perfluoro compounds (perfluorverbindingen)
•	PFCA	-	Perfluorinated carboxylic acid (perfluor carbonzuur)
•	PFDA	-	Perfluordecaanzuur
•	PFOA	-	Perfluoroctaanzuur
•	PFOS	-	Perfluoroctaansulfonzuur
•	PFSA	-	Perfluorinatedsulfonic acid (perfluor sulfonzuur)
•	РОР	-	Persistent Organic Pollutant (persistente organische
			verontreinigende stoffen)
•	РР	-	Polypropeen
•	RP	-	Reversed Phase (omgekeerde fase)
•	SPE	-	Solid Phase Extraction (vaste fase extractie)
•	ТОР	-	Total Oxidizable Precursor (totale oxideerbare precursor)
•	UHPLC	-	Ultra-High Pressure/Performance Liquid chromatography
			(ultra-hoge druk/prestatie vloeistof chromatografie)
•	WAX	-	Weak Anion Exchange (zwakke anion wisselaar)



1 Inleiding

Perfluoralkyl stoffen (PFAS) zijn stoffen waarin meerdere fluoratomen zijn verwerkt. De fluoratomen zijn gebonden aan, vaak, lange koolstofketens. Door deze hoeveelheid fluoratomen, krijgen de stoffen bijzondere eigenschappen. PFAS stoten bijvoorbeeld water en vuil af, maar zijn ook chemisch en thermisch stabiel. Deze eigenschappen zorgen ervoor dat PFAS uitermate geschikt zijn voor water- en vuilafstotende coatings, brandblus materialen en waxen.¹ Door de stabiele eigenschappen van PFAS kunnen deze stoffen in het milieu bioaccumuleren. Een organisme kan deze stoffen niet afbreken en ook niet (in)direct uitscheiden.²

PFAS bestaan uit veel verschillende verbindingen, naar schatting enkele duizenden.³ Al deze PFAS zijn onder te verdelen in verschillende stofgroepen. De belangrijkste stofgroepen zijn perfluor carbonzuren (perfluoro carboxylic acids, PFCA's), perfluor sulfonzuren (perfluoro sulfonic acids, PFSA's) en PFAS precursors.

Perfluor carbonzuren

Perfluor carbonzuren zijn volledig geoxideerde PFAS welke een carbonzuur bevatten. Dit carbonzuur bevindt zich aan het einde van een volledig gefluoreerde koolstofketen. Een voorbeeld van een PFCA is perfluoroctaan zuur (perfluorooctanoic acid, PFOA) weergegeven in Figuur 1.1. PFOA staat bekend om de carcinogene en reprotoxische effecten op verschillende organismen.^{4,5}



Figuur 1.1 - Structuurformule van perfluoroctaanzuur (PFOA).

Perfluor sulfonzuren

Perfluor sulfonzuren zijn sulfonzuur bevattende PFAS. Net als PFCA's hebben PFSA's een volledige gefluoreerde koolstofketen. Een voorbeeld van een PFSA is perfluoroctaansulfonzuur (PFOS). PFOS lijkt sterk op PFOA maar bevat een sulfonzuur in plaats van een carbonzuur. PFOS wordt verdacht van carcinogene effecten en is net als PFOA reprotoxisch voor organismen.

PFAS precursor

Het overgrote deel van de PFAS vallen onder de PFAS precursor stoffengroep. PFAS precursors zijn PFAS die de mogelijkheid hebben om geoxideerd te worden naar een PFCA en/of PFSA. Een voorbeeld van een PFAS precursors is 8:2 fluortelomeer sulfonaat (8:2 FTS, Figuur 1.2). 8:2 FTS valt onder de stoffengroep PFAS precursor omdat deze te oxideren is naar *sulfonaat (8:2 FTS)*. PFOA.^{6,7}



Figuur 1.2 – Structuur formule van 8:2 fluortelomeer sulfonaat (8:2 FTS).

Vanwege het grote aantal verschillende PFAS precursors en mogelijk volledig onbekende verbindingen, is er maar weinig bekend over de invloed op het milieu en/of organismen.



PFAS worden door de chemische industrie geproduceerd en komen dus niet van nature in het milieu voor.⁸ De uitstoot van PFAS komt met name voor tijdens de productieprocessen en applicaties van PFAS. Doordat PFAS kunnen bioaccumuleren en geen natuurlijk voorkomen hebben, zijn een aantal PFAS opgenomen in het *Verdrag van Stockholm inzake persistente organische verontreinigende stoffen*. PFOA en PFOS zijn voorbeelden van persistente organische verontreinigende stoffen (Persistent Organic Pollutant, POP) die zijn opgenomen in het verdrag van Stockholm. Stoffen welke als POP gemarkeerd staan zijn dus schadelijk voor het milieu en/of organismen. Deze stoffen moeten beperkt worden in de productie en applicatie om zo min mogelijk risico te lopen voor het milieu en/of organismen.⁹

Ook zijn verschillende PFAS gemarkeerd als prioritaire stof in de Europese Kaderrichtlijn Water. Deze richtlijn is opgesteld om de concentraties van schadelijke stoffen in oppervlakte water te beheren. Om de concentraties van schadelijke stoffen in de gaten te houden, worden deze stoffen gemonitord. Als de concentratie van een schadelijke stof hoger is dan de gestelde eis, moet er actie ondernomen worden om deze concentratie te verlagen.

Vanwege de risico's op organismen door PFAS en de gestelde eisen in de Europese richtlijnen, worden deze stoffen gemonitord door Rijkswaterstaat. Rijkswaterstaat monitort op dit moment 31 verschillende PFAS (zie Bijlage B '*PFAS in PFAS doelstofanalyse'*) in het oppervlaktewater. Van deze 31 PFAS zijn 11 stoffen PFCA's, 9 stoffen PFSA's en de overige 11 stoffen PFAS precursors.

Deze 31 PFAS worden geanalyseerd via preconcentratie door middel van vaste fase extractie (SPE), en analyse met behulp van vloeistof chromatografie (LC) in combinatie met verhitte elektrospray ionisatie tandem massa spectrometer (HESI-MS/MS). Met deze methode is het mogelijke om de 31 PFAS die Rijkswaterstaat monitort volledig van elkaar te scheiden en te kwantificeren.

Met de PFAS doelstofanalyse van Rijkswaterstaat kunnen niet alle mogelijk voorkomende PFASverbindingen gemeten worden. Echter is het onbekend of er meer, en hoeveel meer verschillende PFASverbindingen aanwezig zijn in het oppervlaktewater. Het is dan ook van belang om de aanwezigheid van deze PFAS-verbindingen in het oppervlaktewater te bepalen voordat onderzocht wordt welke PFASverbindingen nog niet gemonitord worden.

In dit onderzoek wordt de aanwezigheid van verborgen PFAS precursors onderzocht. Naast de geringe kennis over de aanwezigheid van andere PFAS precursors, is het bekend vanuit de literatuur dat sommige PFAS precursors niet geconcentreerd kunnen worden door middel van de huidige SPE methode. Dit komt doordat deze PFAS precursors bijvoorbeeld apolair zijn of behoren tot de telomeeralcoholen.³ Uit de literatuur blijkt dat verborgen PFAS precursors om te zetten zijn naar meetbare PFAS-verbindingen. Deze omzetting kan doormiddel van de total oxidizable precursor (TOP) methode uitgevoerd worden. De TOP-methode wordt dus voor de PFAS doelstofanalyse toegepast, en is een toevoeging aan de huidige PFAS doelstofanalyse.

Door het toepassen van de TOP-methode zou de vraag naar de hoeveelheid onbekende PFAS precursors beantwoord kunnen worden. De TOP-methode zet PFAS precursors om naar PFCA en/of PFSA's, de identiteit van de omgezette precursors gaat dus verloren. Deze omzetting wordt uitgevoerd door middel van oxidatie met hydroxide radicalen. In Figuur 1.3 is een voorbeeld weergegeven van de reactievergelijking van de oxidatie van 8:2 FTS naar PFOA. Door het toepassen van de TOP-methode kan de totale PFAS concentratie berekend worden in een oppervlaktewater monster.



Figuur 1.3 - Reactievergelijking van de oxidatie van 8:2 FTS naar PFOA door middel van hydroxide radicalen.

Om de aanwezigheid van verborgen PFAS precursors aan te tonen, worden oppervlakte- en zoutwater monsters waarbij de TOP-methode wel en niet toegepast wordt geanalyseerd. Door de veranderingen in de totale concentratie van de meetbare PFCA, PFSA en PFAS precursors, kunnen de verborgen PFAS precursors aangetoond worden. Als verborgen PFAS precursors in een monster door de TOP-methode worden omgezet naar meetbare PFCA en/of PFSA's, zal de totale PFAS concentratie voor dit monster hoger zijn dan de totale PFAS concentratie van hetzelfde monster waar de TOP-methode niet is toegepast.

Rijkswaterstaat wil meer kennis ontwikkelen op het gebied van PFAS in oppervlaktewater. Door het implementeren en optimaliseren van de TOP-methode, kan de aanwezigheid van verborgen PFAS precursors in kaart worden gebracht. Eventueel zou dit kunnen leiden tot het analyseren van nieuwe PFAS precursors.

Het hoofddoel van dit onderzoek is het implementeren en optimaliseren van de TOP-methode met gebruik van een UHPLC-MS/MS.

Om dit doel te kunnen realiseren, zijn een aantal subdoelen opgesteld. Deze subdoelen zijn:

- Bepalen van de optimale parameters voor de TOP-methode.
- Bepalen van de werking van de TOP-methode in verschillende oppervlaktewateren
- Bepalen of de totale PFAS concentratie in een oppervlaktewater monster hogere waarden geeft met gebruik van de TOP-methode.

Allereerst zal een TOP-methode vanuit de literatuur getest worden, waar nodig zal de methode geoptimaliseerd worden. Na optimalisatie zullen oppervlakte- en zoutwater monsters opgewerkt via de TOP-methode en vergeleken worden met monsters opgewerkt via de PFAS doelstofanalyse.



2 Theoretische achtergrond

In dit hoofdstuk wordt de theoretische achtergrond van de TOP-methode en de onderdelen van de UHPLC-MS/MS beschreven.

2.1 Total Oxidizable Precursor

De Total Oxidizable Precursor (TOP) methode is een methode waarbij, theoretisch, de totale concentratie van alle perfluor verbindingen gemeten kan worden. Deze methode is gebaseerd op een oxidatie waarbij alle onvolledig geoxideerde perfluor verbindingen volledig geoxideerd worden. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van hydroxide radicalen. Het hydroxide radicaal wordt gevormd door middel van thermolyse van persulfaat ($S_2O_8^{2-}$) in een basisch milieu (zie Figuur 2.1). Het basische milieu heeft een pH-waarde van 12 voor het versnellen van de reacties. Het sulfaat radicaal wordt door deze hoge pH-waarde snel omgevormd tot een hydroxide radicaal. Vervolgens wordt de oxidatiereactie van de precursors versneld door het toevoegen van warmte. Deze warmte wordt toegevoegd door de monsters in een waterbad van 85°C te plaatsen, gedurende 6 uur.⁷ In (Figuur 2.2) is een voorbeeld gegeven van een oxidatie van een PFAS precursor. In dit figuur wordt vanuit 8:2 FTS, PFOA gevormd. Afhankelijk van de PFAS precursor, worden meerdere korte PFC's gevormd.¹⁰

 $S_2O_8^{2-}$ + warmte $\rightarrow 2SO_4^{-}$ $SO_4^{-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^-$





Figuur 2.2 - Reactievergelijking van de oxidatie van 8:2 FTS naar PFOA door middel van hydroxide radicalen.

Alle voorkomende volledig geoxideerde PFAS kunnen met de PFAS doelstofanalyse van Rijkswaterstaat gemeten worden. Door de TOP-methode toe te passen, zou dus een beeld worden verkregen van de totale hoeveelheid PFAS in een monster.

2.2 Vaste-fase extractie

Vaste-fase extractie (Solid Phase Extraction, SPE) is een techniek waarbij analieten van interesse uit een monster matrix geëxtraheerd kunnen worden. SPE verbruikt minder chemicaliën dan andere extractie technieken (bijv. vloeistof-vloeistof extractie) en is efficiënter in zijn extracties waardoor hogere recoveries worden behaald. Ook is SPE in te zetten als preconcentratie techniek en te gebruiken voor veel verschillende componenten.

Om de analieten van interesse te extraheren, wordt kolommateriaal geselecteerd waar de analieten hoge affiniteit voor tonen. Hierdoor blijven de analieten kleven aan het kolommateriaal. SPE bestaat uit



verschillende types, onder deze types vallen onder andere Ion Exchange (IE) en Normal & Reversed Phase (NP & RP) SPE.

Om de analieten van het kolommateriaal te elueren wordt gebruik gemaakt van een oplosmiddel. Hierbij is het van belang dat de analieten hogere affiniteit tonen naar het oplosmiddel dan naar de kolom.

Ion Exchange SPE bestaat ook uit verschillende types. Deze types bestaan uit de uitwisseling voor kat- of anionen, waarbij beide ionen weer verder onder te verdelen zijn in Weak en Strong Exchange. In Tabel 2.1 is weergegeven welke type IE SPE wordt gekozen voor verschillende analieten.

Tabel 2.1 - Schema voor IE SPE kolom keuze.

Type SPE kolom	Kation	Anion
Zwak	Sterk basische analieten	Sterk zure analieten
Sterk	Zwak basische analieten	Zwak zure analieten

PFAS bestaan voornamelijk uit sterke zuren. Voor de extractie wordt dan ook IE SPE met een Weak Anion Exchange (WAX) kolom toegepast. Binnen het laboratorium van Rijkswaterstaat wordt gebruik gemaakt van een Oasis WAX 6CC, 150 mg, 30 μm SPE kolom. Deze kolom is in staat alle analieten van interesse uit de oppervlakte- en zoutwater monsters te extraheren en een hoge recovery te behouden. PFAS precursors zonder lading tonen geen affiniteit met het kolommateriaal, deze PFAS zullen dus verloren gaan tijdens de monstervoorbehandeling. Door de toepassing van de TOP-methode kunnen de PFAS precursors omgezet worden naar PFCA en PFSA verbindingen. Deze PFCA en PFSA verbindingen tonen deze affiniteit wel, waardoor de PFAS precursors indirect gemeten kunnen worden.

2.3 UHPLC-MS/MS

De UHPLC-MS/MS (ultra-hoge druk/prestatie vloeistof chromatografie - tandem massa spectrometrie) van Rijkswaterstaat wordt geleverd door Thermo Scientific[™]. De vloeistofchromatograaf (UHPLC) en de tandem massa spectrometer (MS/MS) worden in deze sectie los van elkaar behandeld.

2.3.1 Vloeistofchromatografie

Voor het analyseren van PFAS in oppervlakte water wordt gebruik gemaakt van vloeistofchromatografie. Deze techniek is zeer geschikt voor PFAS omdat deze verbindingen voornamelijk niet vluchtig zijn.

In de vloeistofchromatograaf wordt gebruik gemaakt van een C18 reversed phase kolom (Accucore[™] Vanquish[™] C18+, 100x2.1 mm, 1.5 μm). In deze kolom zijn lange, apolaire, C18 koolstofketens aanwezig. Bij een reversed phase kolom wordt een polaire mobiele fase door de kolom heen gepompt. Bij Rijkswaterstaat wordt gebruik gemaakt van een gradiënt tussen water en een methanol-acetonitril (80:20) mengsel.

PFAS zijn voornamelijk apolair en gaan dus interactie aan met de C18 ketens. Het verschil in apolairiteit tussen de PFAS maakt dat deze van elkaar gescheiden kunnen worden. Deze apolairiteit is sterk afhankelijk van de lengte van de perfluor ketens in een PFC. Naarmate deze keten langer wordt zal de apolairiteit ook hoger worden. Een voorbeeld hiervan is PFOA en PFDA (perfluordecaanzuur), PFOA bevat een koolstofketen bestaande uit 8 koolstofatomen terwijl PFDA bestaat uit een koolstofketen van 10 koolstofatomen. PFDA heeft ten opzichte van PFOA een langere koolstofketen en is dus ook meer apolair.



Door deze hogere apolairiteit gaat PFDA meer interactie aan met de C18 koolstofketens in de kolom. De retentietijd van PFDA wordt hierdoor hoger, PFDA elueert daardoor later van de kolom dan PFOA.

2.3.2 Tandem massaspectrometrie

Vanwege de gestelde eisen in de Europese Kaderrichtlijn Water, is het van belang dat dat een zeer lage detectiegrens behaald wordt. Om dit voor elkaar te krijgen wordt ook gebruik gemaakt van een MS/MS systeem. Na voorscheiding op de vloeistofchromatograaf worden de componenten geïoniseerd doormiddel van verhitte elektrospray ionisatie (HESI). Vervolgens komen de componenten in de MS/MS terecht.

2.3.2.1 HESI

HESI is in staat om analieten positief of negatief te ioniseren. In de MS/MS van Rijkswaterstaat, staat de ionisatie modus ingesteld op negatieve ionisatie. Hierbij worden de analieten gedeprotoneerd, bij positieve ionisatie worden de analieten juist geprotoneerd.

De ionisatie van de analieten vindt plaats door de toepassing van het afstotende effect van gelijke ladingen, ook bekend als het Rayleigh Limit¹¹. Geladen druppels verlaten de sproeikop, vervolgens begint de mobiele fase te verdampen waardoor de druppels kleiner worden (zie Figuur 2.3¹²). Door het Rayleigh Limit (positief of negatief) vallen de druppels uit elkaar. Dit proces herhaalt zich totdat er een geladen component overblijft.



Figuur 2.3 - Schematische weergave HESI in positieve ionisatie modus. Door: Andreas Dahlin - ESI positive mode.



2.3.2.2 MS/MS

Nadat de componenten geïoniseerd zijn kunnen deze gescheiden worden op hun massa-lading verhouding (m/z waarde), dit gebeurt met de tandem massa spectrometer (Figuur 2.4). Dit systeem bestaat uit drie quadrupoles welke aan elkaar gekoppeld zijn, dit wordt ook wel een triple quad genoemd. Hierdoor kan in de eerste quadrupole een selectie gemaakt worden van de verschillende analieten van interesse (Q1). Deze selectie kan worden verkregen door de bijbehorende m/z waarde te selecteren van de analieten van interesse. Na deze selectie worden de analieten doormiddel van botsingsgas gefragmenteerd in de collision cell (tweede quadrupole, Q2). Doordat ieder molecuul een uniek fragmentatie patroon heeft, kunnen de analieten geïdentificeerd worden. De selectie op de gefragmenteerde analieten vindt plaats in de derde quadrupole (Q3), waarna deze fragmenten geanalyseerd worden (Detector).



Figuur 2.4 - Schematische weergave MS/MS, triple quadrupole.



3 Experimenteel

In dit hoofdstuk worden de benodigde materialen en uitgevoerde handelingen voor de TOP-methode beschreven. De benodigdheden en uitgevoerde handelingen voor de PFAS doelstofanalyse zijn weergegeven in Bijlage H 'Voorschrift PFAS Rijkswaterstaat' en worden gedeeltelijk benoemd in dit hoofdstuk.

3.1 Benodigdheden

De benodigdheden voor de PFAS doelstofanalyse zijn hieronder weergegeven. Ook zijn deze benodigdheden weergegeven in Bijlage H 'Voorschrift PFAS Rijkswaterstaat'.

Gekalibreerde pipetten; balans, geschikt voor het afwegen op 0,1 g nauwkeurig; UHPLC vials; Waters OASIS WAX SPE kolommen (6cc cartridge, 150 mg bed, 30 μ m); Agilent SPE opstelling; N₂ toevoer met opzetstuk en standaard glaswerk.

Voor de uitvoering van de TOP-methode werden de volgende benodigdheden gebruikt:

500 ml polypropeen (PP) flessen; gekalibreerde pipetten; loden ringen; Whatman[™] PANPEHA PLUS (pH 0 – 14) pH papier; ijsbaden en standaard glaswerk.

3.1.1 Reagentia

Voor de TOP-methode werden de volgende chemicaliën gebruikt:

Water (HPLC-grade & Milli-Q), kaliumpersulfaat (Acros Organics, 99+%), natronloog (Alfa Aesar, 10 N) en zoutzuur (Merck, 37%).

In *Bijlage* A *'Chemicaliënoverzicht'* zijn alle benodigde chemicaliën voor de TOP-methode en PFAS doelstofanalyse genummerd weergegeven. Twee producten in Bijlage A *'Chemicaliënoverzicht'* bestaan uit een oplossing van verschillende PFAS. Vanwege deze oplossingen is in Bijlage B *'PFAS in PFAS doelstofanalyse'* een overzicht weergegeven van de verschillende PFAS; PFAS precursors en bijbehorende interne standaarden.

3.1.1.1 8:2 FTS IS stockoplossing

Ter controle van de TOP-methode werd aan alle monsters 100 μ l C¹³ gelabeld 8:2 FTS (8:2 FTS IS) toegevoegd. Deze gelabelde stof komt niet voor in de PFAS doelstofanalyse en kan daardoor gebruikt worden als indicator voor het verloop van de TOP-methode.

De stockoplossing werd verkregen door 100 μ l uit de 8:2 FTS IS ampul (50 μ g/ml) te pipeteren in een 50 ml maatkolf. Deze maatkolf werd aangevuld met methanol, hierdoor werd een concentratie verkregen van 100 μ g/l. Deze oplossing werd vervolgens door verdund door 5 ml van deze oplossing te pipetteren in een 10 ml maatkolf. Ook deze maatkolf werd aangevuld met methanol. Hierdoor werd een 8:2 FTS IS stockoplossing met een concentratie van 50 μ g/l verkregen.



3.1.2 Apparatuur

UHPLC-MS/MS systeem van Thermo Scientific[™] met een Vanquish[™] Horizon[™] vloeistofchromatograaf en TSQ Quantiva[™] massaspectrometer. De kolom voor de vloeistofchromatograaf (Accucore[™] Vanquish[™] C18+, 100x2.1 mm, 1.5 µm) wordt geleverd door Thermo Scientific. Het systeem wordt aangestuurd met de Chromeleon 7 software.

Verder werden twee waterbaden gebruikt. Eén waterbad (Precision Model 25 shaking bath) werd ingesteld op 85 °C en diende voor het versnellen van de voorbewerking volgens de TOP-methode. Het andere waterbad (Biotage® TurboVap® LV) werd ingesteld op 40 °C voor het indampen van de monsters. Voor het homogeniseren van de monsters werd gebruik gemaakt van een vortexmixer van IKA® Vortex 1.

3.2 Werkwijze

Hier worden alle uitgevoerde handelingen beschreven.

3.2.1 TOP-methode

De werkwijze van de TOP-methode is gebaseerd op de werkwijze van Houtz E, 2012.⁷

Voor de TOP-methode werd voor ieder monster 500 ml opgewerkt. Deze monsters werden in een polypropeen (PP) fles bewaard. Aan alle monsters werd 8 g kaliumsulfaat en 7,5 ml van 10 M NaOH toegevoegd. De flessen werden vervolgens in een waterbad (85°C) geplaatst en met loden ringen gestabiliseerd. Nadat de monsters 6 uur in het waterbad stonden, werden de monsters in een ijsbad geplaatst. Dit werd gedaan om de monsters weer op kamertemperatuur te brengen.

Voordat de monsters werden opgewerkt via de PFAS doelstofanalyse (Bijlage H), werd per monster de zuurgraad teruggebracht met geconcentreerd zoutzuur naar een pH-waarde tussen 6,5 en 7,5.

Nadat de monsters behandeld waren via de TOP-methode, werd de monstervoorbewerking voorgezet door de PFAS doelstofanalyse van Rijkswaterstaat uit (Bijlage H) te volgen. Een gedeelte van dit voorschrift is beschreven in 3.2.2 'Analyse van perfluorverbindingen in oppervlaktewater met LC-MS/MS'.

3.2.1.1 Implementatie TOP-methode

De TOP-methode werd geïmplementeerd door middel van standaarden met bekende hoeveelheden PFAS. Deze standaarden werden verkregen door 500 ml ULC/MS grade water over te brengen in een 500 ml PPfles. Aan iedere standaard werd 400 µl van een bekende PFAS spike oplossing (spike hoog oplossing, Bijlage H *'Voorschrift PFAS Rijkswaterstaat'*) toegevoegd.

In totaal werd zes geaddeerde standaarden en twee procedure blanco's opgewerkt. De procedure blanco's werden verkregen door 500 ml ULC/MS grade water over te brengen in een 500 ml PP-fles. Deze procedure blanco's werden meegenomen in de implementatie vanwege de hoge kans op PFAS contaminatie van een monster. Door het opwerken van procedure blanco's bij de implementatie kon de hoogte van de contaminatie bepaald worden.

De standaarden werden verkregen door 400 μ l van een bekende PFAS spike oplossing (spike hoog oplossing, Bijlage H '*Voorschrift PFAS Rijkswaterstaat*') aan een procedure blanco toe te voegen.



Bij drie geaddeerde standaarden en één procedure blanco werd de TOP-methode toegepast. De standaarden met en zonder toepassing van de TOP-methode werden met elkaar vergeleken, hierbij werd gekeken of bij de TOP-methode PFAS precursors waren omgezet tot PFCA en/of PFSA's. Indien deze omzetting werd waargenomen, werd de implementatie succesvol bevonden.

3.2.1.2 Optimalisatie TOP-methode

De TOP-methode werd geoptimaliseerd door middel van geaddeerde standaarden. Deze geaddeerde standaarden werden op dezelfde wijze verkregen als 3.2.1.1 *'Implementatie TOP-methode'*.

Per standaard werd één variabele aangepast voor de opwerking via de TOP-methode, alle standaarden werden in triplo opgewerkt. De verschillende parameters die geoptimaliseerd zijn, zijn weergegeven in Tabel 3.1. Hierbij werd ook een standaard opgewerkt volgens de standaard TOP-methode, zoals beschreven in 3.2.1 *'TOP-methode'*. De parameters van de standaard TOP-methode zijn ook weergegeven in Tabel 3.1. De optimalisatie standaarden met afwijkende parameters werden vergeleken met de standaarden welke waren opgewerkt via de standaard TOP-methode.

K ₂ S ₂ O ₈ (g)	10M NaOH (ml)	IJsbad	Waterbad temperatuur (°C)	Waterbad tijd (uren)	Neutralisatie (pH)
8	7,5	Ja	85	6	7
6					
10					
	5				
	10				
		Nee			
			75		
			50		
				5	
				7	
					8
					6

Tabel 3.1 – Schema voor de optimalisatie van de TOP methode. De parameters in de bovenste rij zijn de standaard parameters. Alle andere parameters wijken af van de voorgeschreven TOP-methode.

Optimalisatie met gecombineerde parameters

Nadat alle standaarden van Tabel 3.1 gemeten waren, werden de optimale parameters voor de TOPmethode bepaald. Aan de hand van deze resultaten, konden meerdere optimale parameters worden samengevoegd. Voor de optimalisatie met gecombineerde parameters werden de nieuwe standaarden (geaddeerde procedure blanco's) in triplo opgewerkt. Ook werd voor iedere set standaarden een procedure blanco opgewerkt. Voor de verschillende parameters van de nieuwe standaarden werd Tabel 3.2 aangehouden.



Tabel 3.2 – Schema voor verdere optimalisatie van de TOP methode. De parameters in de bovenste rij zijn de standaard parameters. Alle andere parameters wijken af van de voorgeschreven TOP-methode.

K ₂ S ₂ O ₈ (g)	10M NaOH (ml)
8	7,5
10	
10	10
12	
12	10

Controle optimalisatie monster matrix

Voor de optimalisatie van PFAS in monster matrix werd de TOP-methode toegepast op een oppervlaktewater monster (locatie Heel, bemonsterd op 23-05-2017). Voor deze optimalisatie werd *Tabel 3.3* aangehouden. Alle monsters werden in duplo opgewerkt. Ook werd voor iedere set monsters een procedure blanco meegenomen.

Tabel 3.3 – Schema voor de optimalisatie van oppervlaktewater monsters. De parameters in de bovenste rij zijn de standaard parameters. Alle andere parameters wijken af van de voorgeschreven TOP-methode.

K ₂ S ₂ O ₈ (g)
8
10
12

3.2.2 Analyse van perfluorverbindingen in oppervlaktewater met LC-MS/MS

Voordat de monstervoorbewerking werd gestart, werden de monsters gewogen. Door de monsters te wegen kon later het totale monstervolume bepaald worden. Vervolgens werden de monsters gecentrifugeerd op 3000 toeren per minuut gedurende 10 minuten. Hierdoor kwam al het zwevende stof en andere vaste deeltjes in de monsters op de bodem te liggen, wat de doorstroming van de SPE kolommen bevorderde.

De SPE kolommen werden vooraf geconditioneerd met eerst 4 ml 0,1% NH₄OH in methanol, en vervolgens met 4 ml water (ULC/MS). Na conditioneren werd per monster ongeveer 500 ml op de kolom gebracht, hierna werd PP-fles werd weer gewogen. Door het totale monstergewicht minus het gewicht van de lege fles te berekenen, werd het uiteindelijke monstervolume bepaald. Vervolgens werden de kolommen gewassen met 2 ml 25 mM acetaat buffer. De monsterflessen werden weer gewogen, hierdoor kon de gebruikte hoeveelheid monster bepaald worden. Na het wassen van de SPE kolommen, werden de kolommen voor 30 minuten gedroogd met stikstof. Vervolgens werden de analieten, door een 0,2 μ m filter, van de kolom geëlueerd met 4 ml 0,1% NH₄OH. Na elueren werden de monsters gehomogeniseerd. Vervolgens werden de reageerbuizen waarin het monster was opgevangen, in een waterbad bij 40°C onder een rustige stikstof stroom (1,5 l/min) geplaatst. Zodra het monster tot 500 μ l 0,1% azijnzuur toegevoegd. Na homogeniseren werd het monster overgebracht in een LC-vial. Deze LC-vials werden direct in de autosampler van de LC geplaatst, of in de koelkast tot de monsters geanalyseerd konden worden.



Per serie monsters werden kalibratiestandaarden gemeten. De bereiding van kalibratiestandaarden staat beschreven in Bijlage H '*Voorschrift PFAS Rijkswaterstaat*'. De concentraties van alle kalibratiestandaarden zijn weergegeven in Tabel G.1 in Bijlage G '*Kalibratiestandaarden PFAS doelstofanalyse*'.

3.2.3 Oppervlakte- en zoutwater monsters

Nadat de optimalisatie was afgerond werden verschillende oppervlakte- en zoutwater monsters gemeten. Voor ieder monster werd de TOP methode in duplo uitgevoerd. Deze werd vergeleken met een monster welke volgens PFAS doelstofanalyse (Bijlage H *'Voorschrift PFAS Rijkswaterstaat'*) werd geanalyseerd. Per oppervlaktewater monster werd, voor de uitvoering van de TOP-methode, 100 µl 8:2 FTS IS stockoplossing toegevoegd. Aan oppervlakte- en zoutwater monsters welke niet via de TOP-methode worden behandeld, werd ook 100 µl van de 8:2 FTS IS stockoplossing toegevoegd.

De toegevoegde 8:2 FTS IS werd toegepast als indicatie voor het verloop van de TOP-methode. De uitvoering van de TOP-methode werd succesvol bevonden als al de 8:2 FTS IS was omgezet, en dit dus niet meer werd terug gevonden in het monster.

In totaal zijn monsters van vier oppervlakte- of zoutwater locaties gemeten. Deze specificaties van deze oppervlakte- en zoutwater monsters zijn weergegeven in Tabel 3.4.

Tabel 3.4 - Overzicht gemeten monsters. Oppervlaktewater van Bocht van Wattum is een samengesteld monster van meerdere bemonsteringsdata. *Monstermateriaal van locatie Bocht van Wattum bestaat uit een samengesteld monster van drie verschillende bemonsteringsdata.

Locatie	Туре	Bemonsteringsdatum
Eijsden	Zoetwater	23-05-2017
Lobith	Zoetwater	05-2017
Noordwijk	Zoutwater	20-01-2017
Bocht van Wattum*	Zoutwater	18-9-2017, 30-04-2018
		en 10-09-2018



3.3 Uitvoering

Allereerst werd de TOP-methode, zoals beschreven staat in de literatuur, geïmplementeerd (3.2.1.1). Nadat de TOP-methode was geïmplementeerd, werd de optimalisatie van de TOP-methode uitgevoerd (3.2.1.2). Voor de optimalisatie werden eerst losse parameters geoptimaliseerd. Vervolgens werden parameters gecombineerd voor de optimalisatie. Uiteindelijk werden een aantal parameters voor de optimalisatie in oppervlaktewater matrix getest.

Na de implementatie en optimalisatie van de TOP-methode werden verschillende oppervlakte- en zoutwater monsters getest met de geoptimaliseerde TOP-methode (3.2.3).

3.3.1 Globale planning

In Tabel 3.5 is de globale planning van de werkzaamheden weergegeven.

Week	Werkzaamheden
44 – 48	Opzetten werkplan
49 - 1	Afronden werkplan, implementatie TOP-methode
2 – 5	Optimalisatie losse parameters
6 – 9	Uitwerken en verslaglegging implementatie en
	optimalisatie losse parameters
10 - 13	Optimalisatie van gecombineerde parameters
14 – 15	Oppervlakte- en zoutwater monsters
16 – 19	Verslaglegging

Tabel 3.5 – Globale planning van de uitgevoerde werkzaamheden.



4 Resultaten en discussie

In dit hoofdstuk worden de resultaten en discussie besproken.

Voor alle monsters werd per PFAS de fluor concentratie (in nmol/l) berekend. In Bijlage D *'Voorbeeldberekening PFAS fluor concentraties'* zijn voorbeeldberekeningen weergegeven voor de berekening van de fluor concentratie per PFAS.

4.1 TOP-methode

Allereerst werd de TOP-methode geïmplementeerd. Vervolgens werd de methode geoptimaliseerd. De resultaten van de implementatie en optimalisatie zijn hier weergegeven.

4.1.1 Implementatie TOP-methode

Standaarden met en zonder de toepassing van de TOP-methode werden vergeleken. Aan de hand van deze resultaten werd bepaald of de TOP-methode succesvol was geïmplementeerd.

In Figuur 4.1 hieronder is de gemiddelde fluor concentratie per PFAS weergegeven. In dit figuur is te zien dat de PFAS precursors voornamelijk worden omgezet naar korte PFCA's ($C_4 - C_8$). Ook is te zien dat niet alle PFAS precursors worden omgezet. Mogelijk is dit te wijten aan de zeer hoge concentraties PFAS precursors die werden gebruikt. Hierdoor waren te weinig hydroxide radicalen beschikbaar en konden niet alle PFAS precursors worden omgezet.



Figuur 4.1 - Vergelijking van de fluor concentraties (nmol/l) van standaarden met (blauw) en zonder (oranje) toepassing van de TOP-methode. De fluor concentraties van HFPO-DA zijn weergegeven als één honderdste deel.

Aan de hand van alle berekende fluor concentraties werden de verhoudingen tussen de PFAS precursors en de PFCA en PFSA's berekend. Hiervoor werd de som van de PFAS precursor fluor concentraties gedeeld door de som van de PFCA en PFSA fluor concentraties (*Voorbeeldberekening 4.1*). Deze verhoudingen werden berekend om de verschillende standaarden te vergelijken. Hoe lager de verhouding, hoe hoger de



som van de totale PFCA en PFSA fluor concentratie en/of lager de totale PFAS precursor concentratie. Theoretisch zou de TOP-methode een lagere waarde voor de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen moeten opleveren.

Voorbeeldberekening 4.1 – Berekening van de verhouding tussen de totale precursor concentratie en totale standard PFAS concentratie in monster 1 van de PFAS doelstofanalyse.

Som fluor concentraties PFAS precursors Som fluor concentraties PFCA's Som fluor concentraties PFSA's : 18,20 nmol/l F : 3,87 nmol/l F : 2,18 nmol/l F

 $\frac{18,20 \ nmol/l}{3,87 \ nmol/l \ + 2,18 \ nmol/l} = 2,99$

Voor beide standaarden sets werden de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen berekend zoals Voorbeeldberekening D.1. De fluor concentraties van de PFCA, PFSA en PFAS precursors zijn weergegeven in Figuur 4.2. In Figuur 4.3 zijn de berekende PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen weergegeven voor de TOP-methode en PFAS doelstofanalyse. De exacte waardes van beide figuren zijn weergegeven in Tabel F.1 in Bijlage F.1.



Figuur 4.2 - Vergelijking van de PFCA, PFSA en PFAS precursor fluor concentraties (nmol/l) voor de voorgeschreven TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje).



Zoals te zien in Figuur 4.2 zijn voornamelijk PFAS precursors omgezet naar PFCA's. Dit werd ook waargenomen in Figuur 4.1. Door de afname in PFAS precursors en toename in PFCA en PFSA's is de gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding lager voor standaarden waarbij de TOP-methode is toegepast, zie Figuur 4.3.



Procedure blanco's

Ook werden voor de TOP-methode en PFAS doelstofanalyse procedure blanco's (ULC-water) gemeten. De gemeten PFAS fluor concentraties zijn weergegeven in Figuur 4.4 PFAS concentraties welke onder de rapportagegrens vielen zijn niet weergegeven.



Figuur 4.4 - Gemeten PFAS concentraties in procedure blanco's voor de TOP-methode (oranje) en PFAS doelstofanalyse (blauw). De zwarte strepen geven de rapportagegrens aan. Concentraties van HFPO-DA moeten van de secundaire Y-as worden afgelezen.

Zoals te zien in Figuur 4.4, werd bij de TOP-methode meer blanco signaal voor verschillende PFAS gevonden ten opzichte van de PFAS doelstofanalyse. Hoogst waarschijnlijk komt dit door de extra handelingen die uitgevoerd worden bij toepassing van de TOP-methode.

De TOP-methode zou succesvol zijn geïmplementeerd als PFAS precursors zouden omgezet zijn naar PFCA en/of PFSA's. Desondanks de hogere blanco concentraties voor de TOP-methode werd samen met de lagere PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding (Figuur 4.3) en de weergegeven verschillen in Figuur 4.1 geconcludeerd dat de TOP-methode PFAS precursors heeft omgezet naar PFCA en/of PFSA's. De TOP-methode was dus succesvol geïmplementeerd.

Door de TOP-methode te optimaliseren, door verschillende parameters te variëren, werd verwacht dat de hoeveelheid PFAS precursors die omgevormd worden tot PFCA en/of PFSA's in het oxidatieproces vergroot zou worden.



4.1.2 Optimalisatie TOP-methode

Voor de optimalisatie werden procedure blanco's met geaddeerde PFAS gemeten. Per standaard werden losse parameters van de TOP-methode aangepast.

Allereerst werd per optimalisatie standaard één parameter aangepast. ledere set optimalisatie standaarden werd vergeleken met de standaard TOP-methode (zie 3.2.1 *'TOP-methode'*). Hiervoor werd per standaard gecorrigeerd voor de interne standaard en, aan de hand van de kalibratiestandaarden, de bijbehorende concentraties uitgerekend. Vervolgens werden vanuit deze concentraties de fluorconcentraties per PFAS berekend. Deze berekeningen werden op dezelfde wijze berekend als Bijlage D.

De optimalisatie standaarden werden vergeleken door middel van een enkelzijdige T-toets. Hierbij werd gekeken of de optimalisatie standaarden, waarbij de parameters waren aangepast, een lagere waarde in de berekende verhouding (concentratie precursor / standaard PFAS) opleverde. In Voorbeeldberekening 4.2 is de toepassing van de T-toets op monsters met fictieve waardes van de TOP-methode en de PFAS doelstofanalyse weergegeven.

Voorbeeldberekening 4.2 – Uitvoering van de T-toets voor monsters van de standaard TOP-methode en PFAS doelstofanalyse. Alle genoemde waardes zijn fictief.

Monster	<i>TOP-methode</i> PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	PFAS doelstofanalyse PFAS precursor / som PFCA + PFSA ve	rhouding
1	2,19	2,87	
2	2,23	2,93	
3	2,27	2,95	
Standaarda Aantal mor	leviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA ver osters TOP-methode	houding, TOP-methode	: 0,04 : 3
Gemiddelde	e PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudir	ng, PFAS doelstofanalyse	: 2,92
Standaarda	laviatia DEAC ana auroan / aana DECA + DECA war		
Standada	ieviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA ver	nouding, PFAS doelstofanalyse	: 0.04

Voor de T-toets werd de samengevoegde standaarddeviatie berekend. Hiervoor werd *Vergelijking E.1* gebruikt.

$$s = \sqrt{\frac{2 * 0.04^2_X + 2 * 0.04^2_Y}{4}} = 0.04$$

Nadat de samengevoegde standaarddeviatie was berekend werd de T-waarde berekend met *Vergelijking E.2.*

$$T = \frac{2,23 - 2,92}{0,04 * \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = -21,13$$



Vervolg Voorbeeldberekening 4.2 – Uitvoering van de T-toets voor monsters van de standaard TOP-methode en PFAS doelstofanalyse. Alle genoemde waardes zijn fictief.

De berekende T-waarde werd vergeleken met de kritieke waarde K. Als de T-waarde kleiner is dan de K-waarde, dan levert de TOP-methode significant lagere waardes op in de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding.

Kritieke waarde K

: -2,13 (α=0,05, v = 4)

-21,13 < -2,13 dus de TOP-methode werd significant verschillend bevonden. Dit betekent dat de TOPmethode significant meer PFAS precursors omzet naar PFCA en/of PFSA's.

De PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen van de optimalisatie standaarden zijn in de figuren hieronder weergegeven. De exacte gemiddelde waardes, standaarddeviaties en T-waardes van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen van de optimalisatie standaarden worden in de tabellen in Bijlage F.1 weergegeven. Alle T-waardes zijn berekend zoals *Voorbeeldberekening 4.2.*

Kaliumpersulfaat

De hoeveelheid K₂S₂O₈ die toegevoegd werd, zou naar verwachting een grote invloed op de omzetting van PFAS precursors hebben. Voor de omzetting van PFAS precursors waren hydroxide radicalen benodigd. De hoeveelheid hydroxide radicalen die beschikbaar waren, was afhankelijk van de hoeveelheid K₂S₂O₈ die werd toegevoegd. Deze radicalen werden namelijk gevormd vanuit persulfaat (S₂O₈²⁻). De verwachting die werd gesteld bij de variatie in de hoeveelheid K₂S₂O₈ was: naarmate er meer K₂S₂O₈ werd toegevoegd, hoe meer PFAS precursors omgezet worden naar PFCA en PFSA's. Voor het toevoegen van minder K₂S₂O₈ werd een tegenovergesteld effect verwacht.

De resultaten van de standaarden met variërende hoeveelheid $K_2S_2O_8$ zijn weergegeven in Figuur 4.5 en Tabel F.2 in Bijlage F.1.



Figuur 4.5 - Vergelijking van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding voor variërende $K_2S_2O_8$ hoeveelheden. De 'standaard TOP-methode met 8 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden zijn weergegeven in het blauw; '6 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in oranje en '10 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in grijs.



De resultaten (Figuur 4.5) bevestigen de verwachtingen zoals hierboven benoemd. De standaarden waarbij 6 g K₂S₂O₈ was toegevoegd leverde een hogere PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding op, en werden niet significant beter bevonden ten opzichte van de voorgeschreven TOP-methode. Dit hield in dat met gebruik van 6 g K₂S₂O₈ minder PFAS precursors waren omgezet naar PFCA en/of PFSA's waardoor de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding hoger werd.

Standaarden waar 10 g $K_2S_2O_8$ was toegevoegd resulteerden in een lagere, significant betere PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding op. Door de toevoeging van 10 g $K_2S_2O_8$ konden significant meer PFAS precursors worden omgezet, wat leidde tot een lagere waarde voor de verhouding.

Natronloog

Ook de hoeveelheid NaOH die toegevoegd zou worden, had mogelijk veel effect op de afbraak van de PFAS precursors. Het basische milieu dient als katalysator voor de vorming van de OH radicalen (*Figuur 2.1*). Door meer NaOH toe te voegen, zouden OH radicalen mogelijk sneller gevormd worden. De oxidatiereactie zou hierdoor sneller verlopen, waardoor meer PFAS precursors afgebroken en PFCA en PFSA's gevormd zouden worden. Ook hier werd een tegenovergesteld effect verwacht indien er minder NaOH toegevoegd zou worden.





Figuur 4.6 - Vergelijking van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding voor variërende NaOH (10M) hoeveelheden. De 'standaard TOP-methode met 7,5 ml NaOH' standaarden zijn weergegeven in het blauw; '5 ml NaOH' standaarden in oranje en '10 ml NaOH' standaarden in grijs.

Standaarden waaraan 5 ml NaOH (10M) was toegevoegd, leverden een slechtere omzetting van PFAS precursors op dan de standaard TOP-methode. De gemiddelde som PFCA + PFSA concentraties waren lager, en PFAS precursor concentraties hoger dan de standaard TOP-methode. Hierdoor werd de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding werd naar verachting hoger (Figuur 4.6).

Ook standaarden met 10 ml NaOH (10M) bleken een slechtere omzetting van PFAS precursors op te leveren dan de standaard TOP-methode. Het resultaat kwam niet overeen met de gestelde verwachting, dit komt onder andere door de gemeten afbraak van de PFCA en PFSA's. Als de gemiddelde fluor concentraties van standaarden van de standaard TOP-methode en standaarden met 10 ml NaOH (10M)



worden vergeleken (Figuur 4.7 en Tabel F.4 in Bijlage F.1), is te zien dat er alleen een afbraak van de PFCA en PFSA's werd gemeten. Doordat de gemeten PFAS precursor fluor concentraties gelijk bleven, werd de waarde voor de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding groter (Figuur 4.6, blauw en grijs).



Figuur 4.7 - Vergelijking van de PFCA + PFSA en PFAS precursor fluor concentraties (nmol/l). De 'standaard TOP-methode met 7,5 ml NaOH' standaarden zijn weergegeven in het blauw en '10 ml NaOH standaarden' in oranje.

Voor nader onderzoek werd het toevoegen van grotere hoeveelheden NaOH toegepast bij verdere optimalisatie.

Temperaturen

De optimalisatie op de verschillende temperaturen hadden beide te maken met de hoeveelheid beschikbare energie, in de vorm van warmte.

Voor het gebruik van een ijsbad werd verwacht dat de oxidatiereactie sneller zou beëindigd worden. Door de beschikbare energie verloopt de reactie beter, door deze beschikbare energie weg te nemen met het gebruik van een ijsbad zou de reactie eerder gestopt worden.

Ook zouden hogere temperaturen in het waterbad een positief effect zouden hebben op de omzetting van PFAS precursors naar PFCA en PFSA's. Door de hogere temperaturen is er meer energie beschikbaar waardoor de oxidatiereacties sneller zouden verlopen.

Vanwege de hoge snelheid van verdampen van het water, werd ervoor gekozen om de temperatuur niet te verhogen (hoger dan 85°C) maar alleen te verlagen. Bij beide lagere temperaturen werd een negatief effect verwacht op de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding verwacht. Bij de laagste temperatuur werd het grootste negatieve effect verwacht.

De resultaten van de standaarden met variërende temperatuur gerelateerde parameters zijn weergegeven in Figuur 4.8 en Tabel F.5 in Bijlage F.1.





Figuur 4.8 - Vergelijking van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding voor variërende temperatuur parameters. De 'standaard TOP-methode met 85°C waterbad' standaarden zijn weergegeven in het blauw; '85°C waterbad zonder ijsbad' standaarden in oranje; '75°C waterbad' standaarden in grijs en '50°C waterbad' standaarden in geel.

Het verwaarlozen van het ijsbad bleek geen significante betering te leveren ten opzichte van de standaard TOP-methode, zie Figuur 4.8. Toch werd besloten tijdens het verdere onderzoek geen gebruik te maken van een ijsbad. Dit werd gedaan omdat de standaarden overnacht de tijd kregen om af te koelen, hierdoor was het niet nodig om de standaarden snel op kamertemperatuur te brengen.

Ook het verlagen van de temperatuur van het waterbad resulteerde in hogere PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen. Er werd verwacht dat naarmate de temperatuur in het waterbad lager werd, de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding hoger zou worden. In Figuur 4.8 is te zien dat, van hoge naar lage temperatuur (blauw, grijs, geel), de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding volgens verwachting toeneemt. Aan de hand van deze resultaten werd besloten de temperatuur van het waterbad in te stellen op 85°C.

Tijdsduur waterbad

Net als de verschillende temperaturen, werd met de tijdsduur van het waterbad de hoeveelheid beschikbare energie beïnvloed. Door de standaarden langer in het waterbad te laten staan, kregen de PFAS precursors langer de tijd voor de omzetting naar PFCA en/of PFSA's. Bij verlengde tijdsduur werd een positief effect verwacht op de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding, en bij kortere tijdsduur een negatief effect.

De resultaten van de standaarden met variërende waterbad tijden zijn weergegeven in Figuur 4.9 en Tabel F.6 in Bijlage F.1.



Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat



Figuur 4.9 - Vergelijking van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding voor variërende duur van het waterbad. De 'standaard TOP-methode met 6 uur waterbad' standaarden zijn weergegeven in het blauw; '5 uur waterbad' standaarden in oranje en '7 uur waterbad' standaarden in grijs.

Het verkorten van de duur in het waterbad resulteerde in een slechter resultaat op de omzetting van de PFAS precursors (Figuur 4.9). Dit resultaat was dan ook volledig naar verwachting.

Het verlengen van de duur in het waterbad bleek geen significante verbetering op te leveren. Er werd verwacht dat een grotere hoeveelheid PFAS precursors zou worden omgezet. Mogelijk was dit niet mogelijk doordat alle OH radicalen waren weg gereageerd. Om dit te testen zouden deze standaarden vergeleken moeten worden met standaarden waaraan meer $K_2S_2O_8$ is toegevoegd. Deze nieuwe standaarden hebben hierdoor, theoretisch, meer OH radicalen beschikbaar en zou dus meer PFAS precursors kunnen omzetten.

Vanwege praktische redenen werd besloten om de duur van 6 uur in het waterbad aan te blijven houden voor de rest van het onderzoek.

Neutralisatie

De optimalisatie op de neutralisatie werd uitgevoerd om de invloed van de verschillende pH-waardes te testen, hierbij werd gekeken naar het belang van de neutralisatie. Voor deze standaarden werd dan ook een dubbelzijdige T-toets uitgevoerd om te controleren of de pH-waarde na neutralisatie een significant effect heeft op de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding. De standaarden zouden significant verschillen als de T-waarde buiten de kritieke waardes K (K = \pm 2,78) vallen (T < -K of T > K).

De resultaten van de standaarden met variërende pH-neutralisatie waardes zijn weergegeven in Figuur 4.10 en Tabel F.7 in Bijlage F.1.





Figuur 4.10 - Vergelijking van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding voor variërende pH neutralisatie waardes. De standaard TOP-methode met pH 7 standaarden zijn weergegeven in het blauw; pH 6 standaarden in oranje en pH 8 standaarden in grijs.

Zoals te zien in (Figuur 4.10) werden geen significante verschillen aangetoond tussen de verschillende pH waardes. Aan de hand van deze resultaten werd besloten een pH bereik tussen pH 6 en 8 aan te houden voor de neutralisatie.

Optimale instellingen van de losse parameters

Aan de hand van de resultaten van de losse parameter optimalisatie werden verschillende parameters gecombineerd. Hierdoor zou mogelijk het beste resultaat voor de TOP-methode verkregen kunnen worden.

Bij alle standaarden werd besloten geen ijsbad te gebruiken en de standaarden te neutraliseren tussen een pH-waarde van 6 tot 8. Beide parameters bleken geen significant effect te hebben op de resultaten van de TOP-methode.

De temperatuur van het waterbad werd voor de rest van het onderzoek ingesteld op 85°C. Deze temperatuur leverde de meeste omzetting van PFAS precursors op, ten opzichte van andere temperaturen. De duur van het waterbad werd vanwege praktische redenen ingesteld op 6 uur.

Voor de combinatie van verschillende parameters werd gekeken naar de toevoeging van grotere hoeveelheden $K_2S_2O_8$ en NaOH (10M). Het toevoegen van meer $K_2S_2O_8$ leverde betere resultaten op. Het toevoegen van meer NaOH leverde onverwachte resultaten, hierdoor werd besloten meer onderzoek uit te voeren naar deze toevoeging.

Optimalisatie met gecombineerde parameters

Voor de optimalisatie met gecombineerde parameters werden procedure blanco's met PFAS geaddeerd. Per standaard werden meerdere parameters aangepast.



Net als de optimalisatie per parameter, werden voor de gecombineerde parameter optimalisatie alle PFAS concentraties berekend. Deze concentraties werden op gelijke wijze berekend als de standaarden in *4.1.1*. Ook werd per set optimalisatie standaarden een procedure blanco gemeten. Voor deze procedure blanco werd gecorrigeerd door de berekende blanco PFAS fluor concentratie van de PFAS fluor concentraties van de andere optimalisatie standaarden uit de set af te trekken. In Voorbeeldberekening 4.3 is de blanco correctie van standaarden met 10 g K₂S₂O₈ weergegeven. Alle blanco correcties van de andere optimalisatie standaarden zijn op dezelfde manier uitgevoerd.

Monster met 10 g K ₂ S ₂ O ₈	Berekende PFOA fluor concentratie (nmol/l)
1	0,69
2	0,63
3	0,73
blanco	0,0096
Blanco correctie:	
Monster 1	: 0,69 – 0,0096 = 0,68 nmol/l
Monster 2	: 0,63 – 0,0096 = 0,62 nmol/l
Monster 3	: 0,73 – 0,0096 = 0,73 nmol/l

Voorbeeldberekening 4.3 - Toepassing blanco correctie op de berekende PFOA concentraties van monsters met 10 g K₂S₂O₈.

De standaarden van de gecombineerde parameter optimalisatie werden vergeleken met standaarden via de standaard TOP-methode, doormiddel van een enkelzijdige T-toets. Deze T-toets werd net als *Voorbeeldberekening 4.2* uitgevoerd. Alle PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen zijn weergegeven in Tabel F.8 en Tabel F.9 in Bijlage F.1.



Figuur 4.11 - Vergelijking van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding voor variërende $K_2S_2O_8$ en NaOH (10M) hoeveelheden. De 'standaard TOP-methode met 8 g $K_2S_2O_8$ en 7,5 ml NaOH' standaarden zijn weergegeven in het blauw; '10 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in oranje; 10 g $K_2S_2O_8$ en 10 ml NaOH standaarden in grijs; '12 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in geel en '12 g $K_2S_2O_8$ en 10 ml NaOH standaarden in grijs; '12 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in geel en '12 g $K_2S_2O_8$ en 10 ml NaOH' standaarden in grijs; '12 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in geel en '12 g $K_2S_2O_8$ ' en 10 ml NaOH' standaarden in grijs; '12 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in geel en '12 g $K_2S_2O_8$ ' en 10 ml NaOH' standaarden in grijs; '12 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in geel en '12 g $K_2S_2O_8$ ' en 10 ml NaOH' standaarden in grijs; '12 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden in g



Alle optimalisatie standaarden van de TOP-methode zetten significant meer PFAS precursors om naar PFCA en/of PFSA's dan standaarden van de standaard TOP-methode. Bij beide optimalisatie standaarden waarbij extra NaOH werd toegevoegd worden de significante verschillen kleiner, ook liggen de gemiddelde waardes voor de verhoudingen hoger. Om te bepalen waar deze afbraak door is ontstaan, is meer onderzoek benodigd.

De grootste verschillen werden verkregen door alleen de hoeveelheid $K_2S_2O_8$ te variëren, hierbij bleek 10 g $K_2S_2O_8$ het grootste verschil te leveren. Dit resultaat was niet naar verwachting. Ondanks dat standaarden met 10 g $K_2S_2O_8$ het grootste significante verschil leverde, werd in deze set standaarden ook minder fluor uit PFCA en PFSA's gemeten. Dit verschil is ook weergegeven in Figuur 4.12 en Tabel F.9 in Bijlage F.1. In Figuur 4.13 is te zien dat voornamelijk lange keten PFCA's verloren raken.



Figuur 4.12 - Vergelijking van de PFCA + PFSA en PFAS precursor concentraties voor '10 g $K_2S_2O_8$ ' standaarden (blauw) en '12 g K2S2O8' standaarden (oranje).



Figuur 4.13 – Gemeten fluor concentratie (nmol/l) per PFAS voor standaarden met 10 g $K_2S_2O_8$ (blauw) en standaarden met 12 g $K_2S_2O_8$ (oranje). De gemeten concentratie voor HFPO-DA is weergegeven als een honderdste deel van de werkelijk berekende concentratie.



Vanwege de onverwachte resultaten van de optimalisatie met gecombineerde parameters, werd besloten een oppervlaktewater monster te meten met variërende K₂S₂O₈ hoeveelheden te meten. De hoeveelheid NaOH (10 M) bleef gelijk aan 7,5 ml.

Controle optimalisatie monster matrix

Ter controle van de optimalisatie van gecombineerde parameters, werd monster matrix van monsterlocatie Heel gemeten. Aan deze monsters werd niet geaddeerd.

Voor de optimalisatie van de monsters werden de PFAS fluor concentraties net als Voorbeeldberekening 4.1 berekend. Alle berekende concentraties zijn weergegeven in Figuur 4.14 en Tabel F.10 in Bijlage F.1.



Figuur 4.14 - Vergelijking van de fluor concentraties van PFCA's (blauw), PFSA's (oranje) en PFAS precursors (grijs) in monstermatrix (monsterlocatie: Heel) voor TOP-methode met variërende hoeveelheden K₂S₂O₈ en de PFAS doelstofanalyse.

In Figuur 4.14, en Tabel F.10 in Bijlage F.1, is te zien dat monsters met 10 g $K_2S_2O_8$ de hoogste PFCA en PFSA concentraties leveren, vergeleken met monsters met 12 g $K_2S_2O_8$. Vergeleken met 8 g $K_2S_2O_8$. werden meer PFAS precursors omgezet met het gebruik van 10 g $K_2S_2O_8$.

In Figuur 4.14 is voor de PFAS doelstofanalyse een grote onzekerheid te zien voor de totale PFAS precursor concentratie. Deze onzekerheid werd voornamelijk veroorzaakt door de berekende 6:2 FTS concentratie. In Figuur 4.15 zijn de berekende PFAS precursor fluor concentraties weergeven. Dit figuur geeft duidelijk weer dat de onzekerheid voornamelijk door de 6:2 FTS concentratie werd veroorzaakt. Mogelijk was tijdens de SPE voorbehandeling de gebruikte slang voor dit monster vervuild. Deze vervuiling kwam mogelijk van een voorgaand monster waarbij een zeer grote 6:2 FTS concentratie werd gevonden. Om dit te controleren zouden alle leidingen extra schoongemaakt moeten worden en zou een extra monster voorbehandeld moeten worden.





Figuur 4.15 - Berekende PFAS precursor fluor concentraties voor verschillende PFAS precursors van de PFAS doelstofanalyse.

Ondanks de grote onzekerheid voor de PFAS precursor concentraties in monsters van de PFAS doelstofanalyse werd alsnog een grote omzetting van deze PFAS precursors gemeten voor alle monsters waarbij de TOP-methode werd toegepast. Aan de hand van de PFAS precursor omzetting en hoge PFCA en PFSA concentraties, werd besloten om de parameters van monsters met 10 g $K_2S_2O_8$ (Tabel 4.1) als optimale parameters voor de TOP-methode aan te houden. Deze parameters werden dan ook voor alle monsters in het verdere onderzoek gebruikt.

Tabel 4.1 - Optimale parameters voor de TOP-methode.

IJsbad	K ₂ S ₂ O ₈	NaOH	Waterbad temperatuur	Waterbad tijd	Neutralisatie
	(g)	(ml)	(°C)	(uren)	(pH)
Nee	10	7,5	85	6	6 - 8



4.2 Oppervlakte- en zoutwater monsters

In totaal zijn monsters van vier verschillende locaties gemeten, waarbij de TOP-methode en PFAS doelstofanalyse werden vergeleken. Per locatie werden twee monsters en één procedure blanco (ULC-water) via de TOP-methode opgewerkt en één monster en procedure blanco via de PFAS doelstofanalyse.

Controle optimalisatie TOP-methode

Aan alle monsters was een bekende hoeveelheid 8:2 FTS IS toegevoegd ter indicatie van het verloop van de TOP-methode. Hierbij werd gekeken naar de piekoppervlakte van 8:2 FTS IS. Door te kijken naar de piekoppervlakte kon direct gezien worden of de TOP-methode goed was verlopen en geen 8:2 FTS IS signaal meer werd gevonden of dat de TOP-methode niet was goed was verlopen en er nog steeds 8:2 FTS IS signaal werd gevonden. De piekoppervlaktes van 8:2 FTS IS voor de verschillende oppervlakte- en zoutwater monsters zijn weergegeven in Figuur 4.16 en Tabel F.19 in Bijlage F.2.



Figuur 4.16 - Vergelijking van de 8:2 FTS IS piekoppervlaktes voor de TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje) voor verschillende monsterlocaties.

Door deze indicatie is te zien dat de TOP-methode niet succesvol was uitgevoerd voor monsters van Noordwijk. De gecorrigeerde piekoppervlakte van 8:2 FTS IS is hier namelijk even groot als de waardes van de PFAS doelstofanalyse. Bij monsters van Bocht van Wattum was de TOP-methode waarschijnlijk niet volledig uitgevoerd. Een groot gedeelte van de 8:2 FTS IS is omgezet maar er is nog steeds wat aanwezig. De TOP-methode verloopt dus minder goed in zoutwater monsters. Dit komt mogelijk doordat er een neerslag ontstond met OH⁻ ionen, nadat er 7,5 ml NaOH (10M) was toegevoegd. Door deze neerslag zal er een minder sterk basisch milieu verkregen worden, waardoor de oxidatie reactie minder snel of niet verloopt. Door niet een vaste hoeveelheid NaOH (7,5 ml) toe te voegen maar een vaste pH waarde aan te houden, zou het basische milieu te allen tijde verkregen worden. Hierdoor zouden de zoutwater monsters mogelijk wel succesvol via de TOP-methode geanalyseerd kunnen worden.

Aan de hand van de resultaten uit Figuur 4.16, kan geconcludeerd worden dat de TOP-methode succesvol is geoptimaliseerd voor oppervlaktewater. Voor zoutwater zal meer onderzoek benodigd zijn naar de optimale parameters.



PFAS fluor concentraties

Voor alle gemeten oppervlakte- en zoutwater monsters werden de PFAS fluor concentraties berekend. Deze berekening werd op dezelfde wijze uitgevoerd als *Voorbeeldberekening D.*1. Ook werd de blanco correctie uitgevoerd zoals Voorbeeldberekening 4.3 De berekende fluor concentraties zijn weergegeven in Tabel F.11 tot en met Tabel F.18 in Bijlage F.2.

In Figuur 4.17 wordt de TOP-methode vergeleken met de PFAS doelstofanalyse voor monsters van Eijsden. De figuren van de andere monsterlocaties zijn weergegeven in Figuur F.1 tot en met Figuur F.4 in Bijlage F.2 In dit figuur is te zien dat voornamelijk de fluor concentraties voor de PFCA's zijn verhoogd met de toepassing van de TOP-methode. Voor iedere locatie werd de totale PFAS fluor concentratie berekend. Deze totaal concentratie werd berekend door alle fluor concentraties van de gemeten PFCA, PFSA en PFAS precursors te sommeren. In Figuur 4.18 en Tabel F.19 in Bijlage F.2 zijn te totale PFAS fluor concentraties voor de TOP-methode en PFAS doelstofanalyse weergegeven. Ook is per locatie een enkelzijdige T-toets uitgevoerd (Voorbeeldberekening 4.2) waarbij getest werd of de TOP-methode een significant hogere totale PFAS fluor concentratie opleverde (Tabel F.19 in Bijlage F.2). Indien deze totaal concentratie significant verschillend is, kan geconcludeerd worden dat voor deze locatie nog verborgen PFAS precursors aanwezig zijn.



Figuur 4.17 - Gemeten fluor concentratie (nmol/l) per PFAS voor de TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje). Monsterlocatie: Eijsden.

Zoals te zien in Figuur 4.18, worden voor de locaties Eijsden, Lobith en Bocht van Wattum hogere PFAS fluor concentraties gemeten bij toepassing van de TOP-methode. Deze verhoging in de totaal concentratie geeft aan dat er verborgen PFAS precursors aanwezig zijn in deze monsters. Monsters van locatie Noordwijk bevatten al zeer weinig PFAS (zie Figuur 4.18, monsterlocatie Noorwijk), dit samen met de niet


succesvolle uitvoering van de TOP-methode maakt dat hier geen conclusie kan getrokken worden over de aanwezigheid van eventuele verborgen PFAS precursors.



Figuur 4.18 - Vergelijking van de TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje) per bemonsteringlocatie.



5 Conclusie en aanbevelingen

Het doel van dit onderzoek was het implementeren en optimaliseren van de TOP-methode met behulp van een UPLC-MS/MS. Bij de implementatie van de TOP-methode werden hogere achtergrond signalen aangetoond ten opzichte van de PFAS doelstofanalyse. Dit werd mogelijk veroorzaakt door de uitvoering van meerdere handelingen tijdens de monstervoorbewerking. Ondanks de hogere achtergrond signalen, werd aangetoond dat PFAS precursors werden omgezet naar PFCA en/of PFSA's. De implementatie werd hiermee succesvol bevonden.

Uit de optimalisatie bleek dat de volgende parameters voor geaddeerde procedure blanco's de meeste PFAS precursors omzetten naar PFCA en/of PFSA's: 10 g $K_2S_2O_8$; 7,5 ml NaOH; gedurende 6 uur in het waterbad op 85°C; geen ijsbad en neutralisatie tussen pH 6 – 8.

Deze geoptimaliseerde TOP-methode werd ter controle toegepast op monsters van verschillende oppervlakte- en zoutwater locaties. Hierbij werd gekeken naar de piekoppervlakte van 8:2 FTS IS. Bij de oppervlaktewater locaties, Eijsden en Lobith, werd aangetoond dat de geoptimaliseerde TOP-methode al het toegevoegde 8:2 FTS IS omzette. Voor de gemeten oppervlaktewater locaties werd de geoptimaliseerde methode dan ook als optimale methode bevonden. De geoptimaliseerde TOP-methode werd niet optimaal bevonden voor de zoutwater monsters, Bocht van Wattum en Noordwijk. Door een neerslagreactie met OH⁻ ionen, kon waarschijnlijk geen basisch genoeg milieu verkregen worden voor de vorming van hydroxide radicalen, benodigd voor de TOP-methode. Bij deze monsters werd aangetoond dat niet al het toegevoegde 8:2 FTS IS was omgezet, wat aangaf dat de geoptimaliseerde methode niet optimaal was voor de gemeten zoutwater monsters.

De toevoeging van 8:2 FTS IS leverde geen interferentie op, ook niet als dit werd omgezet naar PFCA en/of PFSA's door de TOP-methode.

Ook werd er tijdens dit onderzoek gekeken naar de aanwezigheid van verborgen PFAS precursors. Voor locaties Eijsden, Lobith en Bocht van Wattum zijn significant hogere PFAS fluor concentraties aangetoond bij toepassing van de TOP-methode. Bij alle monsters werden voornamelijk korte PFCA's gevormd (PFBA tot en met PFOA). Door de verhoging in de PFAS fluor concentraties voor monsters van Eijsden, Lobith en Bocht van Wattum, kan geconcludeerd worden dat er nog verborgen PFAS precursors aanwezig zijn voor deze monsters. Het is niet mogelijk om de identiteit van deze PFAS precursors te achterhalen met de TOP-methode.



5.1 Aanbevelingen

Voor de optimalisatie van de TOP-methode voor zoutwater monsters, kan gekeken worden naar de hoeveelheid NaOH (10M) die wordt toegevoegd. Hierbij is het van belang om een vaste pH-waarde aan te houden. Hierdoor wordt ten alle tijden een basisch milieu verkregen en zou de TOP-methode dus PFAS precursors in zoutwater kunnen omzetten naar PFCA en/of PFSA's.

Voordat verder onderzocht wordt welke verborgen PFAS aanwezig zijn in de oppervlakte- en zoutwater monsters, is het van belang dat meerdere locaties worden getest met de TOP-methode. Hierdoor kan een beeld verkregen worden hoeveel locaties nog verborgen PFAS precursors bevatten.

De TOP-methode is niet gevalideerd. Voordat de TOP-methode betrouwbaar in gebruik genomen kan worden moet de methode gevalideerd worden.



6 Literatuur

¹ Perfluorinated Compounds - Safer Chemicals, Healthy Families [Internet]. Saferchemicals.org. 2018 [cited 7 November 2018]. Available from: <u>https://saferchemicals.org/get-the-facts/chemicals-of-concern/perfluorinated-compounds/</u>

² Siegemund G, Schwertfeger W, Feiring A, Smart B, Behr F, Vogel H et al. Ullmann's Encyclopedia of Industial Chemistry (fluorine compounds, organic). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2016.

³ Handelingskader Poly- en PerFluor Alkyl Stoffen (PFAS). (2018). [PDF] Expertisecentrum PFAS. Available at: <u>https://www.expertisecentrumpfas.nl/application/files/1815/2991/1492/DDT219-1-18-009.764-rapd-Kennisdocument PFAS - definitief 02.pdf</u> [Accessed 14 Nov. 2018].

⁴ Basic Information on PFAS | US EPA [Internet]. US EPA. 2018 [cited 12 November 2018]. Available from: <u>https://www.epa.gov/pfas/basic-information-pfas</u>

⁵ PFOA - RIVM [Internet]. RIVM. 2018 [cited 12 November 2018]. Available from: <u>https://www.rivm.nl/Onderwerpen/P/PFOA</u>

⁶ Total Oxidizable Precursors (TOP) - Eurofins introduces soil analysis [Internet]. Eurofins Scientific. 2018 [cited 14 November 2018]. Available from: <u>https://www.eurofins.se/tjaenster/miljoe-vatten/nyheter-miljo/total-oxidizable-precursors-top-eurofins-introduces-soil-analysis/</u>

⁷ Houtz E, Sedlak D. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. Environmental Science & Technology [Internet]. 2012 [cited 14 November 2018];46(17):9342-9349. Available from: <u>https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es302274g</u>

⁸ Knepper T, Lange F. Polyfluorinated chemicals and transformation products. Berlin: Springer; 2012.

⁹ wetten.nl - Regeling - Verdrag van Stockholm inzake persistente organische verontreinigende stoffen, Stockholm, 22-05-2001 - BWBV0001517 [Internet]. Wetten.overheid.nl. 2018 [cited 13 November 2018]. Available from: <u>https://wetten.overheid.nl/BWBV0001517/2016-12-15#Verdrag_1_VerdragtekstB</u>

¹⁰ Jansson J, Kärmann A, Yeung L. Combination of Total organofluorine analysis (TOF) and total oxidizable precursor (TOP) assay for unidentified PFAS [Internet]. Örebro: Örebro University; 2018 [cited 26 November 2018]. Available from:

https://www.oru.se/contentassets/b359a1c370fb4d869a20feb38f11d2ad/dioxin vancouver 2017 yeung combin ation-of-total-organofluorine-analysis-tof-and-total-oxidizable-precursor-top-assay-for-unidentified-pfas.pdf

¹¹ Taflin D, Ward T, Davis E. Electrified droplet fission and the Rayleigh limit. Langmuir [Internet]. 1989 [cited 30 November 2018];5(2):376-384. Available from: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00086a016?journalCode=langd5

¹² ESI positive mode door Andreas Dahlin, CC BY 2.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=72802277

7 BijlagesBijlage A Chemicaliënoverzicht

Tabel A.1 - Chemicaliënoverzicht (1/2).

Stofnummer	Stofnaam	Leverancier	Artikelnummer	CAS-nr.
3.1.1.1	ULC/MS Acetonitril	Biosolve	0001204102BS	
3.1.1.2	Ammoniumacetaat	Biosolve	01244156	
3.1.1.3	Ammoniumhydroxide	Baker	6051	
		Analysed		
3.1.1.4	Azijnzuur	Biosolve	01074131	
3.1.1.5	HPLC-grade water	Biosolve	23214102	
3.1.1.6	2-propanol	Biosolve	0016264101BS	
3.1.1.7	Kaliumpersulfaat	Acros	424185000	7727-21-1
		organics		
3.1.1.8	Methanol	Biosolve	13684102	67-56-1
3.1.1.9	Formic acid 99%	Biosolve	06914143	
3.1.1.10	Milli-Q water	Millipore		
3.1.1.11	Natronloog	Alfa Aesar	35635	1310-73-2
3.1.1.12	Zoutzuur	Merck	K44811717331	7647-01-0
3.1.1.13	Natieve PFC mix (2,0 µg/mL) >98%	Wellington	PFAC24PAR	-
		Laboratories		
3.1.1.14	HFPO-DA (GenX) (50,0 μg/mL) >98%	Wellington	HFPO-DA	13252-13-6
		Laboratories		
3.1.1.15	Perfluoro-n-octadecanoic acid (50,0	Wellington	PFODA	16517-11-6
	μg/mL) >98%	Laboratories		
3.1.1.16	Perfluoro-n-hexadecanoic acid (50,0	Wellington	PFHxDA	67905-19-5
	μg/mL) >98%	Laboratories		
3.1.1.17	Sodium dodecafluoro-3H4,8-	Wellington	NaDONA	958445-44-8
	dioxanonanoate	Laboratories		
3.1.1.18	2H-Perfluoro-2-decenoic acid	Wellington	FOUEA	70887-84-2
		Laboratories		
3.1.1.19	Potassium 9- chlorohexadecafluoro-3-	Wellington	9CL-PF3ONS	73606-19-6
	oxanonane-1sulfonate	Laboratories		
3.1.1.20	Potassium 11- chloroeicosafluoro-3-	Wellington	11ClPF3OUdS	83329-89-9
	oxaundecane-1-sulfonate	Laboratories		
3.1.1.21	4:2 Fluortelomersulfonate	Wellington	4:2FTS	757124-72-4
		Laboratories		
3.1.1.22	6:2 Fluortelomersulfonate	Wellington	6:2FTS	27619-97-2
		Laboratories		
3.1.1.23	8:2 Fluortelomersulfonate	Wellington	8:2FTS	39108-34-4
		Laboratories		
3.1.1.24	Perfluoro-1-octanesulfonamide	Wellington	FOSA-I	754-91-6
		Laboratories		



Tabel A.2 – Vervolg chemicaliënoverzicht (2/2).

Stofnummer	Stofnaam	Leverancier	Artikelnummer	CAS-nr.
3.1.1.25	N-methylperfluoro-1-	Wellington	N-MeFOSAA	2355-31-9
	octanesulfonamidoacetic acid	Laboratories		
3.1.1.26	N-ethylperfluoro-1-	Wellington	N-EtFOSAA	2991-50-6
	octanesulfonamidoacetic acid	Laboratories		
3.1.1.27	N-ethylperfluoro-1-			
	octanesulfonamidoacetic acid			
3.1.1.28	13C Gelabelde PFC mix (2,0 μg/mL)	Wellington	MPFAC-C-ES	
	>98%	Laboratories		
3.1.1.29	13C Gelabeld GenX (50,0 μg/mL) >98%	Wellington	M3HFPODA	
		Laboratories		
3.1.1.30	13C Gelabeld 6:2 FTS (50,0 μg/mL)	Wellington	M2-6:2FTS	
	>98%	Laboratories		
3.1.1.31	13C Gelabeld FOSA (50,0 μg/mL) >98%	Wellington	M8FOSA-I	
		Laboratories		
3.1.1.32	13C Gelabeld 8:2 FTS (50,0 μg/mL)	Wellington	M2-8:2FTS	
	>98%	Laboratories		
3.1.1.33	13C Gelabeld 4:2 FTS (50,0 μg/mL)	Wellington	M2-4:2FTS	
	>98%	Laboratories		
3.1.1.34	N-methyl-d3-perfluoro-1-	Wellington	d3-NMeFOSAA	
	octanesulfonamideacetic acid	Laboratories		
3.1.1.35	N-ethyl-d5-perfluoro-1-	Wellington	d5-NEtFOSAA	
	1octanesulfonamidoacetic acid	Laboratories		
3.1.1.36	2H-Perfluoro-[1,2- 13C2]-2- decanoic	Wellington	MFOUEA	
	acid	Laboratories		



Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Bijlage B PFAS in PFAS doelstofanalyse

Tabel B.1 - PFAS overzicht (1/2).

Verbinding (anion)	Afkorting	CAS	Meetbereik	Interne	Precursor
		nummer	(ng/L)	standaard	
Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4	0.5-10000	¹³ C ₄ PFBA	
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	0.1-10000	¹³ C ₅ PFPeA	
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	0.1-10000	¹³ C₅PFHxA	
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	0.1-10000	¹³ C ₄ PFHpA	
Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	0.2-10000	¹³ C ₈ PFOA	
Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	0.05-10000	¹³ C ₉ PFNA	
Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	0.05-10000	¹³ C ₆ PFDA	
Perfluoroundecanoic acid	PFUdA	2058-94-8	0.05-10000	¹³ C ₇ PFUdA	
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1	0.05-10000	¹³ C ₂ PFDoA	
Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	72629-94-8	0.1-10000	¹³ C ₂ PFDoA	
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7	0.2-10000	¹³ C ₂ PFTeDA	
Perfluorobutanoicsulfonate (Linear)	L-PFBS	375-73-5	0.05-8850	¹³ C ₃ PFBS	
Perfluoropentanoicsulfonate (Linear)	L-PFPeS	2706-91-4	0.1-9400	¹³ C ₄ PFHpA	
Perfluorohexanoicsulfonate (Linear)	L-PFHxS	355-46-4	0.05-7400	¹³ C ₃ PFHxS	
Perfluorohexanoicsulfonate (branched)	Br-PFHxS	355-46-4	0.05-1720	¹³ C ₃ PFHxS	
Perfluoroheptanoic sulfonate (linear)	L-PFHpS	375-92-8	0.1-9500	¹³ C ₈ PFOA	
Perfluorooctanoicsulfonate (linear)	L-PFOS	1763-23-1	0.02-7300	¹³ C ₈ PFOS	
Perfluorooctanoicsulfonate (branched)	Br-PFOS	1763-23-1	0.02-1955	¹³ C ₈ PFOS	
Pefluorononanoicsulfonate (lineair)	L-PFNS	68259-12-1	0.05-9600	¹³ C ₆ PFDA	
Perfluorodecanoicsulfonate (linear)	L-PFDS	335-77-3	0.1-9650	¹³ C ₇ PFDoA	
4:2 Fluortelomersulfonate	4:2 FTS		0.1-9350	¹³ C ₈ 4:2FTS	Х
6:2 Fluortelomersulfonate	6:2 FTS	27619-97-2		¹³ C ₈ 6:2FTS	Х
8:2 Fluortelomersulfonate	8:2 FTS	39108-34-4	0.05-9600	¹³ C ₈ 6:2FTS	Х
Perfluoro-1- octanesulfonamide	FOSA-I	754-91-6	0.1-10000	¹³ C ₈ FOSA	Х
N-methylperfluoro-1- octanesulfonamidoacetic acid	N-MeFOSAA	2355-31-9	0.05-10000	d3-N- MeFOSAA	x



Tabel B.2 - PFAS overzicht (2/2).

Verbinding (anion)	Afkorting	CAS	Meetbereik	Interne	Precursor
		nummer	(ng/L)	standaard	
N-ethylperfluoro-1-	N-EtFOSAA	2991-50-6	0.05-10000	d5-N-	Х
octanesulfonamidoacetic				EtFOSAA	
acid					
Hexaflouropropylene oxide	HFPO-DA	13252-13-6	1-10000	¹³ C ₃ HFPO-DA	Х
dimer acid (GenX)					
8:2 Fluorotelomer	8:2 FTUCA	70887-84-2	0.1-10000	¹³ C ₂ -8:2	Х
unsaturated carboxylic acid				FTUCA	
3H-Perfluoro-3-[(3-	DONA	919005-14-	0.1-9425	¹³ C₄PFHpA	Х
methoxypropoxy)propanoic		4			
acid					
9-chlorohexadecafluoro-3-	9CI-PF3ONS	73606-19-6	0.05-9320	¹³ C ₈ PFOS	Х
oxanonane-1-sulfonate		(zout)			
11-chloroeicosafluoro-3-	11ClPF3OUdS	83329-89-9	0.2-9420	¹³ C ₇ PFDoA	Х
oxaundecane-1-sulfonate		(zout)			

Bijlage C Risico-inventarisatie

Vanwege de gevaarlijke chemicaliën en tegen contaminatie van de monsters wordt, naast labjas en veiligheidsbril, ten alle tijden met handschoenen gewerkt. Bij het gebruik van sterke zuren en basen zullen daarvoor geschikte handschoenen gebruikt worden.

Tabel C.1 – Overzicht gevaren en bescherming (1/3).

Stofnummer	Stofnaam	Gevaren	Bescherming
3.1.1.1	ULC/MS Acetonitril		
3.1.1.2	Ammoniumacetaat	n.v.t.	
3.1.1.3	Ammoniumhydroxide		
3.1.1.4	Azijnzuur		
3.1.1.5	HPLC-grade water	n.v.t.	
3.1.1.6	2-propanol		
3.1.1.7	Kaliumsulfaat	n.v.t.	
3.1.1.8	Methanol		
3.1.1.9	Formic acid 99%		
3.1.1.10	Milli-Q water	n.v.t.	
3.1.1.11	Natronloog		
3.1.1.12	Zoutzuur		
3.1.1.13	Natieve PFC mix (2,0 μg/mL) >98%		



Tabel C.2 – Overzicht gevaren en bescherming (2/3).

Stofnummer	Stofnaam	Gevaren	Bescherming
3.1.1.14	HFPO-DA (GenX) (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.15	Perfluoro-n-octadecanoic acid (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.16	Perfluoro-n-hexadecanoic acid (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.17	Sodium dodecafluoro-3H4,8- dioxanonanoate		
3.1.1.18	2H-Perfluoro-2-decenoic acid		
3.1.1.19	Potassium 9- chlorohexadecafluoro- 3- oxanonane-1sulfonate		
3.1.1.20	Potassium 11- chloroeicosafluoro-3- oxaundecane-1-sulfonate		
3.1.1.21	4:2 Fluortelomersulfonate		
3.1.1.22	6:2 Fluortelomersulfonate		
3.1.1.23	8:2 Fluortelomersulfonate		
3.1.1.24	Perfluoro-1-octanesulfonamide		
3.1.1.25	N-methylperfluoro-1- octanesulfonamidoacetic acid		
3.1.1.26	N-ethylperfluoro-1- octanesulfonamidoacetic acid		
3.1.1.27	13C Gelabelde PFC mix (2,0 μg/mL) >98%		



Tabel C.3 – Overzicht gevaren en bescherming (1/3).

Stofnummer	Stofnaam	Gevaren	Bescherming
3.1.1.28	13C Gelabeld GenX (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.29	13C Gelabeld 6:2 FTS (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.30	13C Gelabeld FOSA (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.31	13C Gelabeld 8:2 FTS (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.32	13C Gelabeld 4:2 FTS (50,0 μg/mL) >98%		
3.1.1.33	N-methyl-d3-perfluoro-1- octanesulfonamideacetic acid		
3.1.1.34	N-ethyl-d5-perfluoro-1- 1octanesulfonamidoacetic acid		
3.1.1.35	2H-Perfluoro-[1,2- 13C2]-2- decanoic acid		

Bijlage D Voorbeeldberekening PFAS fluor concentraties

In deze bijlage wordt weergegeven hoe de fluor concentratie van PFOA voor een fictief monster berekend is. Alle fluor concentraties van alle monsters uit dit onderzoek zijn op gelijke wijze berekend als deze bijlage. Alle ruwe data, kalibratielijnen en uitgewerkte data zijn op aanvraag bij de auteur beschikbaar.

Bijlage D.1 Voorbeeldberekening PFOA in fictief monster

Om de concentratie van PFOA in een monster te berekenen werd eerst de kalibratielijn voor PFOA opgesteld. Hiervoor werden de gemeten piekoppervlaktes voor PFOA gedeeld door de piekoppervlaktes van de interne standaard (C¹³ gelabeld PFOA). De gecorrigeerde piekoppervlaktes van de drie kalibratiestandaarden en monster 1 van de standaard TOP-methode voor PFOA zijn weergegeven in Tabel D.1.

Tabel D.1 - Piekoppervlaktes van PFOA en PFOA IS voor de kalibratiestandaarden en monster 1 van de standaard TOP-methode. Ook de gecorrigeerde piekoppervlaktes en concentraties van de kalibratiestandaarden zijn weergegeven.

	Piekoppervlakte PFOA (signaal*min)	Piekoppervlakte PFOA IS (signaal*min)	Gecorrigeerde piekoppervlakte	Concentratie (µg/l)
KES-1	1200	29000	0.041	0,05
KES-2	4000	29000	0.138	0,5
KES-3	33000	29000	1.138	5
Monster 1	25000	29000	0.862	n.v.t.

Aan de hand van de bekende PFOA concentraties en gecorrigeerde piekoppervlaktes werd de kalibratielijn voor PFOA opgesteld. Deze kalibratielijn is weergegeven in Figuur D.1, de vergelijking van de kalibratielijn is weergegeven in Vergelijking D.1.



Figuur D.1 – In dit figuur is de gecorrigeerde piekoppervlakte voor PFOA uitgezet tegen de PFOA concentratie in μ g/l. De vergelijking van de kalibratielijn is y = (2,87 ± 2,20) * 10⁻² + (22,18 ± 0,76) * 10⁻² x, b.i. = 0.95%, n = 3, R2 = 0.9999, Sr = 2,3 * 10⁻³.

Vergelijking D.1 – Vergelijking van de kalibratielijn van PFOA. Hierin is X de gemeten gecorrigeerde piekoppervlakte en y de gemeten PFOA concentratie in $\mu g/l$.

$$Y_{PFOA} = (2,87 \pm 2,20) * 10^{-2} + (22,18 \pm 0,76) * 10^{-2} X_{PFOA}$$



In *Voorbeeldberekening D*.1 is berekening van de PFOA concentratie voor monster 1 van de standaard TOP-methode weergegeven.

Voorbeeldberekening D.1 – Berekening van de concentratie van PFOA in monster 1.

Gecorrigeerde piekoppervlakte PFOA voor monster 1	: 0,862
Gewicht lege monsterfles	: 56,0 g
Gewicht monster met fles	: 546,0 g
Gewicht monster	: 546,0 g – 56,0 g = 490,0 g

$$X_{PFOA} = (2,87 \pm 2,20) * 10^{-2} + (22,18 \pm 0,76) * 10^{-2} X_{PFOA} = 0,862$$
$$X_{PFOA} = \frac{(0,862 - 2,87 * 10^{-2})}{22,18 * 10^{-2}} = 3,75 \ \mu g/l = 3,75 \ * 10^3 \ ng/l$$

Om te corrigeren voor de verschillende hoeveelheden monstervolumes, werd per monster een correctie factor voor de interne standaard (Cf IS) berekend. Deze factor werd berekend door het monstervolume te delen door 500 ml (verwacht monstervolume). Voor het monstervolume werd aangenomen dat het monstergewicht gelijk is aan het monstervolume: 490,0 g = 490,0 ml. De Cf IS die voor monster 1 werd berekend was: 490,0 / 500 = 0,98

Tijdens de monstervoorbewerking werd het monster geconcentreerd tot 1 ml. Voor deze preconcentratie werd gecorrigeerd door de gevonden concentratie te delen door het verwachte monstervolume (500 ml).

$$\frac{3,75 \times 10^3 \, ng/l \times 0.98}{500} = 7,67 \, ng/l$$

De concentraties van alle andere monsters werden op dezelfde wijze als *Voorbeeldberekening D*.1 berekend.

Nadat alle PFAS concentraties berekend waren, werd per PFAS de concentratie fluor atomen in nmol/l berekend. Het vergelijken van de PFCA, PFSA en PFAS precursor concentraties is namelijk niet direct mogelijk door de verschillende molmassa's (Voorbeeldberekening D.2).

Voorbeeldberekening D.2 - Berekening van een volledige 6:2 FTS omzetting naar PFHxA.

Als voorbeeld wordt aangenomen dat 1 ng/l 6:2 FTS volledig omgevormd wordt naar PFHxA.

Concentratie 6:2 FTS Molmassa 6:2 FTS Molmassa PFHxA : 10 ng/l : 428,170 g/mol : 314,053 g/mol

 $\frac{10 \text{ ng/l}}{428,170 \text{ g/mol}} = 0,023 \text{ nmol/l } 6:2 \text{ FTS}$

 $0,023 nmol/l 6: 2 FTS \rightarrow 0,023 nmol/l PFHxA$

0,023 *nmol/l* * 314,053 g/mol = 7,3 ng/l PFHxA

10 ng/l \neq 7,3 ng/l. Door de verschillende molmassa's kunnen de concentraties in ng/l niet opgeteld worden als meerdere verschillende PFCA, PFSA of PFAS precursor concentraties worden vergeleken.



Door de fluor concentraties te berekenen, kunnen de verschillende concentraties van de PFAS wel opgeteld en vergeleken worden. In (Voorbeeldberekening D.3) is de berekening van de fluor concentratie in nmol/I van PFOA voor monster 1 van de standaard TOP-methode weergegeven.

Voorbeeldberekening D.3 - Berekening van fluor concentratie (nmol/l) van PFOA.

Concentratie PFOA Molmassa PFOA Aantal fluor atomen in PFOA : 7,67 ng/l : 414,068 g/mol : 15

 $\frac{7,67 \, ng/l}{414,068 \, g/mol} * 15 = 0,28 \, nmol/l$



Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Bijlage E Vergelijkingen

Bijlage E.1 Statistiek

Vergelijking E.1 – Vergelijking voor de T-toets.

$$T = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{s * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}}$$

Vergelijking E.2 - Vergelijking voor de samengevoegde standaarddeviatie.

$$s = \sqrt{\frac{(n-1) * s_X^2 + (m-1) * s_Y^2}{(n+m) - 2}}$$



Bijlage F Resultaten

Bijlage F.1 Implementatie en optimalisatie

Tabel F.1 - Gemiddelden van de PFCA, PFSA en PFAS precursors concentraties (nmol/l). Ook zijn de berekende PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhoudingen weergegeven.

Methode	PFCA fluor concentraties (nmol/l)	PFSA fluor concentraties (nmol/l)	PFAS precursor concentraties (nmol/l)	Gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding
TOP-methode	4,41	2,23	16,45	2,47 ± 0,12
PFAS doelstofanalyse	3,71	2,08	17,12	2,95 ± 0,04

Tabel F.2 - Vergelijking van het gemiddelde, de standaarddeviatie en berekende T-waarde van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding van standaarden waarbij de hoeveelheid K₂S₂O₈ werd gevarieerd.

Parameter	Gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Standaarddeviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	T-waarde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Significant verschillend? (T < -2,13)
Standaard methode,				
8 g K ₂ S ₂ O ₈	2,31	0,14	n.v.t.	n.v.t.
6 g K ₂ S ₂ O ₈	2,58	0,17	2,16	Nee
10 g K ₂ S ₂ O ₈	2,07	0,08	-2,62	Ja

Tabel F.3 - Vergelijking van het gemiddelde, de standaarddeviatie en berekende T-waarde van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding van standaarden waarbij de hoeveelheid NaOH (10M) werd gevarieerd.

Parameter	Gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Standaarddeviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	T-waarde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Significant verschillend? (T < -2,13)
Standaard methode,				
7,5 ml NaOH (10M)	2,31	0,14	n.v.t.	n.v.t.
5 ml NaOH (10M)	2,71	0,39	1,66	Nee
10 ml NaOH (10M)	2,97	0,07	7,23	Nee

Tabel F.4 - Vergelijking van de gemeten PFAS fluor concentraties en berekende PFAS / som PFCA + PFSA verhoudingen van standaarden van de standaard TOP-methode en standaarden met 10 ml NaOH (10M).

Parameter	Gemiddelde PFCA + PFSA fluor concentratie (nmol/l)	Gemiddelde PFAS precursor fluor concentratie (nmol/l)	Verhouding PFAS precursor / som PFCA + PFSA
Standaard methode,			
7,5 ml NaOH (10M)	5.83 ± 0,17	13.5 ± 0,4	2.31 ± 0,14
10 ml NaOH (10M)	4.56 ± 0,07	13,6 ± 0,5	2,97 ± 0,07



Tabel F.5 - Vergelijking van het gemiddelde, de standaarddeviatie en berekende T-waarde van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding van standaarden waarbij verschillende temperatuur parameters waren aangepast.

Parameter	Gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Standaarddeviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	T-waarde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Significant verschillend? (T < -2,13)
Standaard methode,				
85°C waterbad	2,31	0,14	n.v.t.	n.v.t.
85°C waterbad, geen				
ijsbad	2,29	0,11	-0,23	Nee
75°C waterbad	2,53	0,05	2,48	Nee
50°C waterbad	3,07	0,07	8,23	Nee

Tabel F.6 - Vergelijking van het gemiddelde, de standaarddeviatie en berekende T-waarde van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding van standaarden waarbij de duur van het waterbad werd gevarieerd.

Parameter	Gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Standaarddeviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	T-waarde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Significant verschillend? (T < -2,13)
Standaard methode,				
6 uur waterbad	2,31	0,14	n.v.t.	n.v.t.
5 uur waterbad	2,70	0,10	3,81	Nee
7 uur waterbad	2,32	0,01	0,14	Nee

Tabel F.7 - Vergelijking van het gemiddelde, de standaarddeviatie en berekende T-waarde van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding van standaarden waarbij de pH-waarde voor de neutralisatie werd gevarieerd.

Parameter	Gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Standaarddeviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	T-waarde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Significant verschillend? (-2,78 < T < 2,78)
Standaard methode,				
pH 7	2,31	0,14	n.v.t.	n.v.t.
рН 6	2,52	0,10	2,16	Nee
pH 8	2,50	0,08	2,00	Nee

Tabel F.8 - Vergelijking van het gemiddelde, de standaarddeviatie en berekende T-waarde van de PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding van standaarden waarbij de hoeveelheid K₂S₂O₈ en NaOH (10M) werd gevarieerd.

Parameter	Gemiddelde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Standaarddeviatie PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	T-waarde PFAS precursor / som PFCA + PFSA verhouding	Significant verschillend? (T < -2,13)
Standaard TOP-				
methode, 8 g K ₂ S ₂ O _{8,}				
7,5 ml NaOH (10M)	2,83	0,14	n.v.t.	n.v.t.
10 g K ₂ S ₂ O ₈	2,13	0,06	-7,96	Ja



10 g K ₂ S ₂ O ₈ en 10 ml				
NaOH (10M)	2,35	0,10	-4,78	Ja
12 g K ₂ S ₂ O ₈	2,19	0,04	-7,63	Ja
12 g K ₂ S ₂ O ₈ en 10 ml				
NaOH (10M)	2,41	0,04	-5,08	Ja

Tabel F.9 - Vergelijking van de gemeten PFAS fluor concentraties en berekende verhoudingen van standaarden met 8 g en 10 g $K_2S_2O_8$.

Parameter	Gemiddelde PFCA + PFSA fluor concentratie (nmol/l)	Gemiddelde PFAS precursor fluor concentratie (nmol/l)	Verhouding PFAS precursor / som PFCA + PFSA
10 g K ₂ S ₂ O ₈	4,87	10,41	2,13
12 g K ₂ S ₂ O ₈	5,79	12,71	2,19

Tabel F.10 - Vergelijking van de sommen van de gemeten PFCA, PFSA en PFAS precursor concentraties.

Parameter	Som PFCA fluor concentraties (nmol/l)	Som PFSA fluor concentraties (nmol/l)	Som PFAS precursor fluor concentraties (nmol/l)
Standaard TOP-			
methode, 8 g K ₂ S ₂ O ₈	1,289	0,301	0,018
10 g K ₂ S ₂ O ₈	1,293	0,307	0,003
12 g K ₂ S ₂ O ₈	1,07	0,270	0,003
PFAS doelstofanalyse	0,850	0,3112	0,6

Bijlage F.2 Oppervlakte- en zoutwater monsters

Tabel F.11 - Fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Eijsden.

Туре	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	L-PFBS	L-PFPeS	L-PFHxS	Br-PFHxS	L-PFHpS
TOP-methode 1	0,157	0,294	0,248	0,093	0,114	0,013	0,010	0,002	0,001	0,000	0,000	0,151	0,006	0,022	0,006	0,002
TOP-methode 2	0,162	0,302	0,256	0,099	0,118	0,014	0,011	0,001	0,001	0,000	0,000	0,157	0,005	0,024	0,005	0,001
PFAS doelstofanalyse	0,110	0,121	0,166	0,076	0,099	0,010	0,010	0,001	0,001	0,000	0,000	0,146	0,004	0,021	0,005	0,002

Tabel F.12 – Vervolg fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Eijsden.

Туре	L-	Br-	L-	L-	4:2	6:2	8:2	FOSA	N-	N-	HFPO-	8:2	DONA	9Cl-	11Cl-
	PFOS	PFOS	PFNS	PFDS	FTS	FTS	FTS		MeFOSAA	EtFOSAA	DA	FTUCA		PF3ONS	PF3OUdS
TOP-methode 1	0,045	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TOP-methode 2	0,047	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFAS doelstofanalyse	0,042	0,034	0,000	0,000	0,000	0,083	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabel F.13 - Fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Lobith.

Туре	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	L-PFBS	L-PFPeS	L-PFHxS	Br-PFHxS	L-PFHpS
TOP-methode 1	0,227	0,245	0,310	0,100	0,157	0,033	0,026	0,000	0,005	0,001	0,000	0,247	0,007	0,037	0,009	0,003
TOP-methode 2	0,228	0,234	0,308	0,097	0,155	0,034	0,024	0,000	0,005	0,001	0,000	0,252	0,008	0,035	0,009	0,003
PFAS doelstofanalyse	0,128	0,132	0,234	0,079	0,135	0,024	0,020	0,000	0,003	0,000	0,000	0,249	0,006	0,034	0,008	0,003

Tabel F.14 – Vervolg fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Lobith.

Туре	L-	Br-	L-	L-	4:2	6:2	8:2	FOSA	N-	N-	HFPO-	8:2	DONA	9Cl-	11Cl-
	PFOS	PFOS	PFNS	PFDS	FTS	FTS	FTS		MeFOSAA	EtFOSAA	DA	FTUCA		PF3ONS	PF3OUdS
TOP-methode 1	0,075	0,055	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TOP-methode 2	0,074	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFAS doelstofanalyse	0,068	0,051	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



Tabel F.15 - Fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Bocht van Wattum.

Туре	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	L-PFBS	L-PFPeS	L-PFHxS	Br-PFHxS	L-PFHpS
TOP-methode 1	0,165	0,094	0,075	0,021	0,059	0,008	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,040	0,005	0,015	0,003	0,002
TOP-methode 2	0,148	0,109	0,082	0,038	0,072	0,012	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,044	0,004	0,015	0,004	0,002
PFAS doelstofanalyse	0,086	0,056	0,059	0,031	0,052	0,006	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,040	0,003	0,015	0,004	0,001

Tabel F.16 – Vervolg fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Bocht van Wattum.

Туре	L-	Br-	L-	L-	4:2	6:2	8:2	FOSA	N-	N-	HFPO-	8:2	DONA	9Cl-	11Cl-
	PFOS	PFOS	PFNS	PFDS	FTS	FTS	FTS		MeFOSAA	EtFOSAA	DA	FTUCA		PF3ONS	PF3OUdS
TOP-methode 1	0,027	0,015	0,000	0,000	0,000	0,056	0,000	0,000	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000
TOP-methode 2	0,029	0,017	0,000	0,000	0,001	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFAS doelstofanalyse	0,022	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabel F.17 – Fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Noordwijk.

Туре	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	L-PFBS	L-PFPeS	L-PFHxS	Br-PFHxS	L-PFHpS
TOP-methode 1	0,054	0,000	0,000	0,000	0,006	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001	0,000
TOP-methode 2	0,077	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000
PFAS doelstofanalyse	0,012	0,006	0,006	0,003	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabel F.18 – Vervolg fluor concentraties per PFAS. Monsterlocatie: Noordwijk.

Туре	L-	Br-	L-	L-	4:2	6:2	8:2	FOSA	N-	N-	HFPO-	8:2	DONA	9Cl-	11Cl-
	PFOS	PFOS	PFNS	PFDS	FTS	FTS	FTS		MeFOSAA	EtFOSAA	DA	FTUCA		PF3ONS	PF3OUdS
TOP-methode 1	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TOP-methode 2	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,011	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PFAS doelstofanalyse	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000



Figuur F.1 - Gemeten fluor concentraties (nmol/l) per PFAS voor de TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje). Monsterlocatie: Eijsden.



Figuur F.2 - Gemeten fluor concentraties (nmol/l) per PFAS voor de TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje). Monsterlocatie: Lobith.





Figuur F.3 - Gemeten fluor concentraties (nmol/l) per PFAS voor de TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje). Monsterlocatie: Bocht van Wattum.



Figuur F.4 - Gemeten fluor concentraties (nmol/l) per PFAS voor de TOP-methode (blauw) en PFAS doelstofanalyse (oranje). Monsterlocatie: Noordwijk.



Tabel F.19 - Totale PFAS fluor concentraties van oppervlaktewatermonsters opgewerkt via de TOP-methode en PFAS doelstofanalyse. Ook zijn de berekende T-waardes weergegeven en wordt aangegeven of de methodes significant verschillen.

Locatie	TOP-methode – totale fluor concentratie (nmol/l)	PFAS doelstofanalyse – totale fluor concentratie (nmol/l)	T-waarde	Significant verschillend? (T > 1,64)
Eijsden	1,22	0,93	14,07	Ja
Lobith	1,53	1,18	38,67	Ja
Bocht van	0,61	0,28	76,73	Ja
Wattum				
Noordwijk	0,02	0,04	-0,83	Nee



Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat

Bijlage G Kalibratiestandaarden PFAS doelstofanalyse

Tabel G.1 - Concentraties van de kalibratiestandaarden van de PFAS doelstofanalyse.

PFAS	Kalibratiestandaard 1 (ng/l)	Kalibratiestandaard 2 (ng/l)	Kalibratiestandaard 3 (ng/l)
PFBA	100	1000	10000
PFPeA	100	1000	10000
PFHxA	100	1000	10000
PFHpA	100	1000	10000
PFOA	100	1000	10000
PFNA	100	1000	10000
PFDA	100	1000	10000
PFUdA	100	1000	10000
PFDoA	100	1000	10000
PFTrDA	100	1000	10000
PFTeDA	100	1000	10000
L-PFBS	88,5	885	8850
L-PFPeS	94	940	9400
L-PFHxS	74	740	7400
Br-PFHxS	17,2	172	1720
L-PFHpS	95	950	9500
L-PFOS	73	730	7300
Br-PFOS	19,55	195,5	1955
L-PFNS	96	960	9600
L-PFDS	96,5	965	9650
4:2 FTS	93,5	935	9350
6:2 FTS	95	950	9500
8:2 FTS	96	960	9600
FOSA	100	1000	10000
N-MeFOSAA	100	1000	10000
N-EtFOSAA	100	1000	10000
HFPO-DA	5000	50000	500000
8:2 FTUCA	100	1000	10000
DONA	94,2	942	9420
9CI-PF3ONS	93,2	932	9320
11Cl- PF3OUdS	93,2	932	9320



Bijlage H Voorschrift PFAS Rijkswaterstaat

L 521 R004 Analyse	evoorschri	ft		ð.	1	Pagina 1 Versie: 1	van 29	
Code: A5.4	29		Analyse va	n perfluorve	erbindi	ngen in	water met l	_C-MS/MS
auteur(s) gewijzigd autorisator paraaf auto	: Ja : r: Or orisator: Datum: 7-6-2018	ıri Claassen nno Epema	, Wietske de	Haan		datum beheer	vrijgave:07 der :W	7-06-2018 /ubbo Wilts
A5.429		Analyse va (UHPLC) e	in perfluorve n tandem ma	erbindingen assaspectro	met be metrie	ehulp va (HESI-N	n vloeistofo /IS/MS)	chromatografie
Versiebehe	er							
versie	datum	versie	datum	versie	dat	um	versie	datum
1	07-06-2018	nummer	vijgave	nummer	Vrij	yave	nummer	vijgave
			2	1			5	
					_			
					-			
-				с. 	-		8	
		-					0	
-			- -				2 2	
-								
-				-	_			
8				c C	-			
					_			
		1	1					



Analysevoorschrift	<u><u><u>k</u>äz</u></u>	Versie: 1
Code: 45 429	Analyse van perfluory	verbindingen in water met LC-MS/MS

wijzigingen in deze versie ten opzichte van de vorige versie:

Dit is versie 1 van een nieuw voorschrift



L 521 R004		Pagina 3 van 29
Analysevoorschrift	1. Substant	Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van pe	rfluorverbindingen in water met LC-MS/MS

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

1.1. Toepassingsgebied

De in dit voorschrift beschreven methode is van toepassing op de hieronder aangegeven lineaire isomeren van perfluorverbindingen in oppervlakte water en zeewater met behulp van Solid-Phase Extraction (SPE), Ultra-High Perfomance Liquid Chromatography (UHPLC) Heated Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometer (SPE, UHPLC-HESI-MS/MS). Van PFOS en PFHxS worden ook de niet lineaire isomeren (branched isomeren) gekwantificeerd.

Tabel 1: Perfluorverbindingen we	lke geanalyseerd k	unnen worden		
Verbinding (anion)	Afkorting	CAS	Meetbereik	Interne
	2719	nummer	(ng/L)	standaard
Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4	0.5-10000	¹³ C₄PFBA
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	0.1-10000	¹³ C ₅ PFPeA
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	0.1-10000	¹³ C₅PFHxA
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	0.1-10000	¹³ C₄PFHpA
Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	0.2-10000	¹³ C ₈ PFOA
Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	0.05-10000	¹³ C ₉ PFNA
Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	0.05-10000	¹³ C ₆ PFDA
Perfluoroundecanoic acid	PFUdA	2058-94-8	0.05-10000	¹³ C ₇ PFUdA
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1	0.05-10000	¹³ C ₂ PFDoA
Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	72629-94-8	0.1-10000	¹³ C ₂ PFDoA
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7	0.2-10000	¹³ C ₂ PFTeDA
Perfluorobutanoicsulfonate	L-PFBS	375-73-5	0.05-8850	¹³ C ₃ PFBS
(Linear)	3			
Perfluoropentanoicsulfonate	L-PFPeS	2706-91-4	0.1-9400	¹³ C₄PFHpA
(Linear)	3		8	
Perfluorohexanoicsulfonate	L-PFHxS	355-46-4	0.05-7400	¹³ C ₃ PFHxS
(Linear				
Perfluorohexanoicsulfonate	Br-PFHxS	355-46-4	0.05-1720	¹³ C ₃ PFHxS
(branched)				
Perfluoroheptanoic sulfonate	L-PFHpS	375-92-8	0.1-9500	¹³ C ₈ PFOA
(linear)				
Perfluorooctanoicsulfonate (linear)	L-PFOS	1763-23-1	0.02-7300	¹³ C ₈ PFOS
Perfluorooctanoicsulfonate	Br-PFOS	1763-23-1	0.02-1955	¹³ C ₈ PFOS
(branched)				12
Pefluorononanoicsulfonate	L-PFNS	68259-12-1	0.05-9600	¹³ C ₆ PFDA
(lineair)				17
Perfluorodecanoicsulfonate	L-PFDS	335-77-3	0.1-9650	^{1°} C ₇ PFDoA
(linear)				13
4:2 Fluortelomersulfonate	4:2 FTS		0.1-9350	¹⁰ C ₈ 4:2FTS
6:2 Fluortelomersulfonate	6:2 FTS	27619-97-2	1-9500	¹³ C ₈ 6:2FTS
8:2 Fluortelomersulfonate	8:2 FTS	39108-34-4	0.05-9600	¹⁰ C ₈ 6:2FTS
Perfluoro-1-octanesulfonamide	FOSA	754-91-6	0.1-10000	^{1°°} C ₈ FOSA
N-methylperfluoro-1-	N-MeFOSAA	2355-31-9	0.05-10000	d3-N-MeFOSAA
octanesulfonamidoacetic acid				



Analysevoorschrift		Versie: 1	
Code: A5.429	Analyse van perfluo	rverbindingen in water met LC-MS/	мѕ

N-ethylperfluoro-1- octanesulfonamidoacetic acid	N-EtFOSAA	2991-50-6	0.05-10000	d5-N-EtFOSAA
Hexaflouropropylene oxide dimer acid (GenX)	HFPO-DA	13252-13-6	1-10000	¹³ C₃HFPO-DA
8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	8:2 FTUCA	70887-84-2	0.1-10000	¹³ C ₂ –8:2 FTUCA
3H-Perfluoro-3-[(3-methoxy- propoxy)propanoic acid	DONA	919005-14-4	0.1-9425	¹³ C₄PFHpA
9-chlorohexadecafluoro-3- oxanonane-1-sulfonate	9CI-PF3ONS	73606-19-6 (zout)	0.05-9320	¹³ C ₈ PFOS
11-chloroeicosafluoro-3- oxaundecane-1-sulfonate	11CI- PF3OUdS	83329-89-9 (zout)	0.2-9420	¹³ C ₇ PFDoA

1.2. Relatie met genormaliseerd voorschrift.

De in dit analysevoorschrift beschreven methode is een eigen methode.

2. BEGINSEL

De doelstoffen, zoals in Tabel 1 zijn vermeld, worden geëxtraheerd uit het water met solid-phase extraction (SPE). De vaste-fase extractie wordt uitgevoerd met de Oasis WAX 6cc kolom (150 mg kolommateriaal en 30 µm deeltjesgrootte). Als elutieoplossing wordt gebruik gemaakt van 0.1% ammonium hydroxide in methanol. Voor de extractie wordt er interne standaard toegevoegd aan het monster. Na extractie wordt het monster geconcentreerd door middel van indampen onder stikstof. De doelstoffen worden chromatografisch gescheiden met ultra high performance liquid chromatography (UHPLC, Vanquish Horizon) uitgerust met een Accucore Vanquish C18+, 100 mm x 2.1 mm, 1.5 µm kolom. Als eluens wordt gebruik gemaakt van water met 2 mM ammonium acetaat en een oplossing met methanol:acetonitril (80:20) met 2mM ammoniumacetaat. De detectie wordt uitgevoerd met behulp van een heated electrospray ionization-tandem mass spectrometry (HESI-MS/MS, TSQ Quantiva MS). Waarbij de ionisatie in de negatieve modus plaats vindt, tijdens Muliple Reaction Monitoring (MRM). De ionen worden van elkaar gescheiden op basis van de massa lading verhouding m/z. De ms/ms maakt gebruik van een "Triple Stage Quadrupool" (TSQ) bestaan uit quadrupool 1, 2 en 3 (Q1, Q2 en Q3). In Q1 wordt een precursor ion geselecteerd op basis van de m/z waarde. Vervolgens vindt er in Q2 fragmentatie plaats door middel van een botsingsgas. Tot slot, worden de m/z waarden van de product ionen geselecteerd in Q3.

3. PRESTATIEKENMERKEN

De prestatiekenmerken zijn verkregen volgens systeeminstructie i71.01¹ (conform NEN 7777²), zie validatierapport 2018.WLAB05³.



L 521 R004	و منابع	Pagina 5 van 29
Analysevoorschrift		Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbin	dingen in water met LC-MS/MS

4. CHEMICALIËN EN REFERENTIEMATERIAAL

4.1. Overzicht van grondstoffen en primair referentiemateriaal.

Zie hiervoor Bijlage1

4.2. Bereiding en houdbaarheid van reagentia en hulpstoffen

Spoel al het glaswerk voor gebruik minimaal 3 keer met methanol (4.1.2)

4.2.1. Ultrapuur water (milli-Q-water)

Gedemineraliseerd water dat na behandeld is met een zuiveringssysteem (van Millipore of vergelijkbaar).

4.2.2. 0.1% Ammonium Hydroxide in Methanol

Voeg aan 997 ml methanol (4.1.2) 3 ml van ammoniumhydroxide (4.1.5) toe en homogeniseer.

UGD Bewaardconditie :3 maanden :kamertemperatuur

4.2.3. 2% Ammonium Hydroxide in Methanol

Voeg aan 940 ml methanol (4.1.2) 60 ml ammoniumhydroxide (4.1.5) toe en homogeniseer.

UGD Bewaardconditie :3 maanden :kamertemperatuur

4.2.4. 25 mM acetaat buffer (pH=4)

Voeg aan 1 L water (4.1.1) 1220 µl azijnzuur (4.1.4) en 280 mg ammonium acetaat (4.1.3) toe en homogeniseer. Controleer de pH.

UGD Bewaardconditie :3 maanden :kamertemperatuur

4.2.5. 0.1% azijnzuur oplossing

Voeg aan 1 I water (4.1.1) 1 ml azijnzuur (4.1.4) toe en homogeniseer.

UGD	:3 maanden
Bewaardconditie	:koelkast

4.2.6. Ammoniumacetaat in methanol oplossing (15.4 g/l)

Voeg aan 100 mL methanol (4.1.2) 1.54 g ammonium acetaat (4.1.3) toe en homogeniseer.

JGD	:3 maanden
Bewaardconditie	:koelkast



L 521 R004		Pagina 6 van 29
Analysevoorschrift	<u>****</u> *	Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluo	rverbindingen in water met LC-MS/MS

	.2.7. Ammoniumacetaat in water oplossing (15.4 g/l) Voeg aan 100 ml water (4.1.1) 1.54 g ammonium acetaat (4.1.3) toe en homogeniseer.		
	UGD Bewaardconditie	:3 maanden :koelkast	
	4.2.8. Eluens A1, water met 2 Voeg aan 990 ml water (mM ammonium acetaat 4.1.1) 10 ml ammonium acetaat in water (4.2.7) toe en homogeniseer.	
	UGD Bewaardconditie	:3 maanden :kamertemperatuur	
4.2.9. Eluens B1, 80:20 methanol:acetonitril met 2 mM ammonium acetaat Voeg aan 790 ml methanol (4.1.2), 200 ml acetonitril (4.1.7) toe en 10 ml ammonium acetaat in methanol (4.2.6) toe en homogeniseer.			
	UGD Bewaardconditie	:3 maanden :kamertemperatuur	
	4.2.10. Eluens A2, B2, A3 en Voeg aan 1000 ml met	B3, 50:50 methanol:water nanol (4.1.2), 1000 ml water(4.1.1) toe en homogeniseer.	
	UGD Bewaardconditie	:3 maanden :kamertemperatuur	
4.2.11. Seal Wash, 75:25:0.01, IPA:water:FA Voeg aan 125 ml water (4.1.1) 375 ml 2-propanol(4.1.9) en 0.05 ml mierenzuur(4.1.8) toe en homogeniseer.			
	UGD Bewaardconditie	:3 maanden :kamertemperatuur	
	4.2.12. Needle Wash, 90:4:6, Voeg aan 900 ml metha en homogeniseer.	methanol:water:ammoniumhydroxide anol (4.1.2) 40 ml water (4.1.1) en 60 ml ammoniumhydroxide (4.1.5) toe	
	UGD Bewaardconditie	:3 maanden :kamertemperatuur	
	40.12 Createrlanding E0:E0	water/mathematic	

4.2.13. Spoeloplossing 50:50, water/methanol Voeg aan 500 ml methanol (4.1.2) 500 ml water (4.1.1) en toe en homogeniseer.

UGD	:3 maanden
Bewaardconditie	:kamertemperatuur



L 521 R004	******	Pagina 7 van 29
Analysevoorschrift	Creek?	Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbing	dingen in water met LC-MS/MS

4.3. Bereiding en houdbaarheid van secundair referentiemateriaal.

Voor de aanmaak en concentraties van de standaarden wordt verwezen naar bijlage 2. Spoel al het glaswerk voor gebruik minimaal 3 keer met methanol (4.1.2)

4.3.1. IS Stockoplossing (100 µg/I MPFAS en 5 mg/L M3HFPO-DA)

Pipetteer 2.5 ml uit de ampul MPFAC-C-ES (4.1.19), 100 μ l uit de ampullen 4.1.21 t/m 4.1.27 en 5 ml uit de ampul van M2HFPO-DA (4.1.20) en voeg toe aan een 50 ml maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD :1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.2. E-IS stockoplossing (50 µg/I MPFAS en 2,5 mg/I M3HFPO-DA)

Pipetteer 5 ml van IS stockoplossing (4.3.1) in een 10 ml maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD :1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.3. Standaard stockoplossing A (100 µg/I PFAS en 5 mg/I HFPO-DA)

Pipetteer 500 μL uit de ampul PFAC-24PAR (4.1.10), 1.0 ml uit de ampul HFPO-DA (4.1.11), 20 μl uit de ampullen 4.1.12 t/m 4.1.18 en voeg toe aan een 10 mL maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD :1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.4. Standaard stockoplossing B (10 µg/l PFAS en 500 µg/l HFPO-DA)

Pipetteer 1.0 ml uit standaard stockoplossing A (4.3.3) in een maatkolf van 10 ml en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD :1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.5. Spike laag oplossing (0,2 µg/l PFAS en 10 µg/l HFPO-DA)

Voeg 400 µL van standaard stockoplossing B (4.3.4) toe aan een 20 ml maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD :1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.6. Spike hoog oplossing (5 µg/I PFAS en 250 µg/I HFPO-DA)

Voeg 1.0 ml van oplossing A (4.3.3) toe aan een 20 ml maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD	:1 jaar
Bewaardconditie	:koelkast



L 521 R004	- 5 -1207-2-	Pagina 8 van 29
Analysevoorschrift	510032	Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbin	dingen in water met LC-MS/MS

4.3.7. Kalibratiestandaard oplossingen

Maak volgens onderstaande tabel 2 een reeks van kalibratiestandaarden in 10 mL maatkolven. Gebruik daarvoor oplossingen 4.3.3 t/m 4.3.4. Voeg aan elke standaard 1 ml IS stockoplossing (4.3.1) toe. De eindconcentratie van de IS in standaarden is 5 µg/l MPFAS en 250 µg/l M3HFPO-DA. Vul elke maatkolf aan met methanol (4.1.2). Voor de concentratie wordt verwezen naar bijlage 2.

UGD : 1 jaar Bewaardconditie :koelkast

Tabel 2: kalibratiestandaarden

	Opl. A en B	Volume pipet (µl)	Eindvolume (ml)	
KES-1	B (4.3.3)	100	10	
KES-2	A (4.3.3)	100	10	
KES-3	A (4.3.3)	1000	10	Ĩ

4.3.8. Kalibratieoplossingen K-ES

Een nieuwe set kalibratiestandaarden wordt gemaakt door de standaard oplossingen uit tabel 2 (4.3.7) individueel 1:1 te verdunnen met 0,1% azijnzuuroplossing (4.2.5) direct in een LC vial.

UGD	: 2 maanden
Bewaardconditie	: Autosampler (koel)

4.3.9. Controle standaard stockoplossing 8:2 Di-PAPS (1000 μg/l 8:2 Di-PAPS) Los de 50 μg 8:2 di-PAP (4.1.46) op in 50 ml methanol (4.1.2).

UGD : 1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.10. Controle standaard stockoplossing A (1000 $\mu\text{g/l})$

Pipetteer 0.2 ml uit de ampulien 4.1.28 t/m 4.1.45 en voeg toe aan een 10 mL maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD : 1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.11. Controle standaard stockoplossing B (100 µg/l)

Pipetteer 1 ml uit de controle standaard stockoplossing A(4.3.10) en 1 ml standaard controle stockoplossing 8:2 Di-PAPS(4.3.9) in 10 mL maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD : 1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.3.12. Controle standaard stockoplossing C (2000 ng/l)

Pipetteer 0.2 ml uit de controle standaard stockoplossing B(4.3.11) in 10 mL maatkolf en vul aan met methanol (4.1.2).

UGD	: 1 jaar
Bewaardconditie	:koelkast



Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS	
Analysevoorschrift		Versie: 1
L 521 R004	ste	Pagina 9 van 29

4.3.13. Controle standaard stockoplossing voor meting

Verdund de controle stock oplossing C (4.3.12) 1:1 met 0,1% azijnzuuroplossing (4.2.5) direct in een LC vial.

UGD : 1 jaar Bewaardconditie :koelkast

4.4. Ingangscontrole op chemicaliën en referentiematerialen

4.4.1. Ingangscontrole

De stockoplossingen (4.3.3 en 4.3.4) dienen voor ingebruikname als volgt gecontroleerd te worden: Maak de kalibratiestandaard 1, 2, 3 en 4 (4.3.8) uit zowel de oude als de nieuwe stockoplossingen en meet deze in dezelfde meetserie vlak na elkaar. De afwijking tussen de oude en de nieuwe standaarden mogen niet meer dan 15% van elkaar afwijken. De resultaten van de meting dienen gecontroleerd en geparafeerd te worden door het teamleider of de senior medewerker. Het geparafeerde datablad wordt in de kwaliteitsmap bewaard. Na goedkeuring kunnen de nieuwe standaarden in gebruikt worden genomen.

4.4.2. Herleidbaarheid naar SI-eenheden

De gebruikte standaarden dienen aantoonbaar herleidbaar te zijn naar SI-eenheden⁴. Standaarden van Wellington en Chiron worden gefabriceerd onder ISO-17025 accreditatie. Deze standaarden zijn dan ook direct herleidbaar naar SI-eenheden. Buiten de in 4.4.1 genoemde procedure hoeft geen additionele vergelijking m.b.t. de herleidbaarheid te worden uitgevoerd.

5. APPARATUUR EN HULPMIDDELEN

5.1. Apparatuur

- 5.1.1. Massaspectrometer Thermo Scientific TSQ Quantiva, bedieningsvoorschrift: B1.043¹¹
- 5.1.2. UHPLC Thermo Scientific Vanquisch Horizon, bedieningsvoorschrift: B5.429⁶
- 5.1.3. Injector, geschikt voor het injecteren van 5-50 µL
- 5.1.4. Kolomoven, geschikt voor 35 °C
- 5.1.5. Analytische kolom, Accucore Vanquish C18+, 100x2.1, 1,5µm, pn: 27101-102130.
- 5.1.6. Datastation met Chromeleon (software) voor acquisitie en integratie van chromatogrammen
- 5.1.7. Waterbad 40 °C met stikstof (max. 15 psi)
- 5.1.8. Vortex

5.2. Hulpmiddelen

- 5.2.1. Gekalibreerde pipetten
- 5.2.2. Balans, geschikt voor het afwegen op 0,1 g nauwkeurig
- 5.2.3. UHPLC vials
- 5.2.4. Waters OASIS WAX SPE kolommen (6cc cartridge, 150 mg bed, 30 µm) art.nr. 186002493
- 5.2.5. Agilent SPE opstelling
- 5.2.6. N₂ toevoer met opzetstuk

De vigerende versie staat op Livelink. Gebruikers van via Livelink afgedrukte kwaliteitsdocumenten zijn zelf verantwoordelijk voor het verifiëren van de status van deze papieren documenten door middel van vergelijking van het versienummer en de datum van vrijgave.



Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS	
Analysevoorschrift		Versie: 1
R004	- S- 100-2-	
L 521		Pagina 10 van 29

5.2.7. PP of PE reageerbuizen van 10 ml met stop (VWR 216-1047)

6. WERKWIJZE

6.1. Arbeidsomstandigheden

De PFCs zijn toxische en mogelijk kankerverwekkende verbindingen. Neem daarom de nodige voorzorgsmaatregelen (zuurkast) bij het werken met de zuivere stoffen en geconcentreerde standaard oplossingen. Methanol is licht ontvlambaar en giftig. Het werken met deze oplossingen dient te geschieden in de zuurkast. Zie verder het veiligheidshandboek.

6.2. Monsteracceptatie en monsterbeheer

De monsteracceptatie en het monsterbeheer dienen te voldoen aan de eisen die gesteld zijn in systeemprocedure i80.02⁵. Monsters worden na inklaring in de koelcel (ca 4°C) opgeslagen en binnen een week in de vriezer geplaatst bij ca -20°C. De houdbaarheid van de monsters in de vriezer is 2 maanden. Binnen het LIMS wordt bijgehouden welke type monsterflessen gebruikt moeten worden en wat de conserveringstermijn is voor de gevraagde parameters (gerelateerd aan de testcodes).

De extracten worden minimaal een 1 jaar bewaard in de koelcel.

6.3. Monstervoorbehandeling

De monsters worden zonder voorbehandeling in gebruik genomen. De monsters dienen voor analyse wel te worden gehomogeniseerd. Het volledige monster van 500 ml wordt in gebruik genomen.

Maak een uitwerkspreadsheet voor de serie door de uitwerk template (P:\civ\LAB\Analyses\A5.429 Perfluor verbindingen in oppervlaktewater\jjjj\JJMMDD PFAS2018 serie XX Inweeg) op te slaan in de map P:\civ\LAB\Analyses\A5.429 Perfluor verbindingen in oppervlaktewater\jjjj\series. Gebruik de datum wanneer de Solid-Phase extractie wordt uitgevoerd. Vul de monsternummers, monsterlocaties en testcodes in en weeg de monsterflessen op een bovenweger (op 0.01 g nauwkeurig). Zet de gewichten van de volle flessen in de kolom "Fles vol". Werk het monster verder op zoals beschreven staat in 6.3.1.

Neem in elke analyse een procedure blanco en een controlemonster mee. Spoel daarna de PP flessen voor met ongeveer 50 mL monstermateriaal. Vul de fles tot aan 500 ml met monstermateriaal.

Procedure blanco

Neem in elke serie 500 ml water ULC/MS grade (4.1.1) in behandeling als procedure blanco. Spoel een PP fles van 500 ml voor met ongeveer 50 ml water ULC/MS grade (4.1.1). Vul de fles tot aan 500 ml met water ULC/MS grade(4.1.1). Weeg de volle fles en zet deze in de desbetreffende template. Werk de procedure blanco verder op zoals een monster volgens 6.3.1.



Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS	
Analysevoorschrift		Versie: 1
R004	Size	
		Pagina 11 van 29

Controlemonster hoog (1^e lijns) en laag

Neem in elke meetserie een controle hoog mee en de controle laag wordt een paar keer jaar meegenomen als controle. Spoel drie flessen voor met ongeveer 50 ml zeewater. Vul de flessen aan tot 500 ml met zeewater. Addeer één zeewater monster op laag niveau door 400 μ L van spike laag oplossing (4.3.5) toe te voegen. En addeer één zeewater monster op hoog niveau door 400 μ L van spike oplossing hoog (4.3.6) toe te voegen. Weeg de volle flessen en zet deze in de desbetreffende template.

Werk het controlemonster op zoals een monster volgens hoofdstuk 6.3.1.

6.3.1. Solid-phase extractie

- Voeg aan elke monster (van 500 ml) 100 μL E-IS (4.3.2) toe en homogeniseer.
- Laat de monsters een nacht staan op kamertemperatuur.
- Conditioneer voor in gebruik name de SPE kolom (5.2.4) achtereenvolgens met:
 1) 4.0 mL 0,1% NH₄OH in methanol (4.1.2)
 - 2) 4.0 mL water ULC/MS grade (4.1.1)
- Start de extractie van de doelstoffen onmiddellijk na het conditioneren van de SPE kolom.
- Plaats de monsters voorzichtig zonder te schudden in het houten blok en plaats deze voor de SPE opstelling
- Vervang de dop van de monsterfles met een dop waarin twee gaten zitten.
- Plaats met een kopstuk de PP tubing op de SPE kolom en verbindt het uiteinde van de Peek leiding door het gat in de dop met het monster, totdat het uiteinde zich op ongeveer 50 mL bevindt van de fles.
- Breng door het vacuum (tussen de 5 á 10 bar, te zien op SPE blok) te regelen 500 mL monster op de geconditioneerde SPE kolom en laat dit druppelend over de SPE kolom heen lopen.
- Homogeniseer de fles, wanneer er ca. 50 mL van het monstermateriaal over is en duw de leiding verder tot de bodem van de monsterfles.
- Draai het kraantje dicht van de SPE kolom als al het monstermateriaal over de SPE kolom is gegaan of als de SPE kolom verstopt is geraakt. Verwijder tevens de leiding, maar laat het koppelstuk op de SPE kolom zitten.
- Weeg het gewicht van de monsterflessen en noteer dit in de daarvoor bestemde Excelsheet.
- Verwijder de koppelstuk op het SPE kolom, wanneer alle monsters over de SPE kolom zijn gelopen. Leg deze koppelstukken zo neer dat ze later op hetzelfde SPE kolom geplaatst kunnen worden.
- Was vervolgens de SPE kolom met:
- 1) 2.0 mL 25 mM acetaat buffer pH 4 (4.2.4).
- Plaats de koppelstukjes terug op de juiste SPE kolommen. Koppel de stikstof aan op de kopstuk van de SPE kolom en droog de kolom voor 30 minuten met stikstof. Zet daarbij ook het vacuüm aan van de SPE opstelling.
- Controleer of de SPE kolommen volledig droog zijn door de SPE kolom horizontaal te houden en rond te draaien. Als de kolom droog is verplaatst het fijne kolom materiaal terwijl je draait (eventueel door er licht tegen aan te tikken), tevens wordt de kleur van de kolom ook lichter.
- Verwijder het koppelstuk van de SPE kolommen.
- Plaats de PE reageerbuizen in het monster rek en in het SPE blok.
- Plaats een 0.2 μm filter tussen het SPE blok en de SPE kolom.

De vigerende versie staat op Livelink. Gebruikers van via Livelink afgedrukte kwaliteitsdocumenten zijn zelf verantwoordelijk voor het verifiëren van de status van deze papieren documenten door middel van vergelijking van het versienummer en de datum van vrijgave.



L 521 R004		Pagina 12 van 29
Analysevoorschrift	- AUX	Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS	

- Elueer vervolgens met 0,1% NH₄OH (4.2.2). Pipetteer 4 ml op de kolom en laat dit 1 minuut in trekken (zet het vacuüm even kort aan).
- Sluit de PE reageerbuizen af met een PE dop.
- Maak de SPE materialen schoon na elke serie door de alle gebruikte leidingen met lege SPE kolommen te verbinden en het uiteinde van deze leidingen in één fles te plaatsen. Spoel vervolgens met:
 - 1) 200 mL warm water in totaal
 - 2) 100 mL Milli-Q (4.2.1)
 - 3) 100 mL 2% NH₄OH (4.2.3)
 - 4) 200 mL MeOH (4.1.2)
- Wikkel de uiteindes van de leidingen in aluminiumfolie tot hergebruik.
- Schud het eluaat minstens 10 seconden.
- Plaats de reageerbuis met monster in een waterbad bij 40 °C onder een rustige stroom N₂ (±1.5 ml/min). Damp het extract in tot 500 μl (tot de onderste rand van de PE reageerbuis). Als er meer dan 500 μl is verdampt vul dan aan met methanol.
- Pipetteer 500 µl 0,1% azijnzuur oplossing (4.2.5) in de reageerbuis en vortex minstens 10 seconden.
- Breng het monster over in een LC vial en bewaar bij 4 °C tot de analyse.

6.4. Analyse

Voor de analyse wordt gebruik gemaakt van de software Chromeleon. De instellingen LC en de MS methode staan weergegeven in bijlage 11.3.

6.4.1. Opstarten meetserie (UHPLC-ESI-MS/MS)

- Controleer of er nog genoeg eluens en spoeloplossing (4.2.8 t/m 4.2.12) aanwezig is of dat deze nieuw gemaakt moet worden. Als er nieuw reagens in gebruik wordt genomen moet de UHPLC eerst gepurged worden met 1.2 ml/min 100% A1 en daarna met 100% B1.
- Open de Chromeleon console en klik op "instruments", zorg dat alles op connect staat (Pump module, Thermo TSQ, Sampler module en ColumnComp).
- Zet de pomp op 20% B1 en 80% A1 en de flow op 0.3 ml/min onder "Home".
- Controleer de druk van de UHPLC en noteer deze in het logboek.
- Klik op "data" en selecteer de laatst gebruikte sequence. Gebruik de processing methode "PFC met IS" en de instrument methode "PFC170717". Voor het uitwerken zijn Report Template "PFC_2", Report Template invoermacro en de Empty Template nodig.
- Ga naar Chromeleon Chromatography Studio en maak onder het blad" Injection list" de sequence.
- De sequence wordt gestart met 3 keer een injectie van de laagste standaard (KES-1). Daarna wordt de kalibratielijn gemeten.
- Na de kalibratielijn wordt een blanco (1:1 methanol (4.1.2)/0.1% azijnzuur(4.2.2)) gemeten vervolgens de procedure blanco en het controlemonster (6.3). Daarna worden de monsters gemeten.
- Eindig de meetserie altijd met het meten van de kalibratielijn en daarna een spoel stap. Gebruik voor de spoelstap de instrument methode "PFCSPOEL"en Type "Blank".

De vigerende versie staat op Livelink. Gebruikers van via Livelink afgedrukte kwaliteitsdocumenten zijn zelf verantwoordelijk voor het verifiëren van de status van deze papieren documenten door middel van vergelijking van het versienummer en de datum van vrijgave.


L 521 R004	_ stz _	Pagina 13 van 29
Analysevoorschrift		Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluory	verbindingen in water met LC-MS/MS

- Geef aan in de sequence op welke positie de standaarden en monsters zich bevinden in de autosampler en stel de kalibratiestandaarden in als type "calibration standard" en monsters als "unknown".
- Vul in de kolom "Weight" de gegevens van de "Cf IS" afkomstig uit het inweegblad.
- Plaats de monsters en kalibratiestandaarden in de autosampler van de UHPLC.
- Save de sequence onder de datum van analyse en serie nummer (jjmmddPFAS Serie...) en start de sequence.
- Controleer of alle chromatografische pieken zichtbaar zijn binnen het ingestelde window en pas dit eventueel aan.
- Vul de hoogte van PFOS en PFOA van KES-1 in het logboek. Controleer of deze voldoen aan de gestelde eisen.

6.4.2. Uitwerken meetserie

- Ga naar Chromeleon Chromategraphy Studio.
- Ga naar "Data processing" en controleer na de analyse de integratie van de monsters en pas zo nodig aan.
- Na het integreren ga naar "Report Designer".
- Export Current Sequence en selecteer de map D:\A5.429 Perfluorverbindingen in oppervlaktewater\jjjj\....
- Kopieer daarna het bestand naar de P:\schijf, P:\civ\LAB\Analyses\A5.429 Perfluor verbindingen in oppervlaktewater\jjjj\Series\..
- Gebruik voor het uitwerken de spreadsheet OW_A5429_PFAS_v1_OWDjjmmdd.
- Gebruikt als zekerstelmoment de analysedatum.

6.5. Data-opslag

Voor een toelichting op de instellingen en algemene apparatuurkenmerken wordt verwezen naar het bedieningsvoorschriften^{6 en 11}. De spectrale gegevens van de meetserie worden minimaal 12 maanden elektronisch bewaard. De verwerkte elektronische resultaten (spreadsheets) en gekopieerde ruwe data worden centraal tenminste 5 jaar bewaard. Geparafeerde papieren uitdraaien worden eveneens tenminste 5 jaar bewaard.

6.6. Interne milieuzorg

Methanol wordt in het afvalvat halogeen arm geleegd.

7. KWALITEITSCONTROLE

In dit hoofdstuk wordt de eerstelijnscontrole en aangelegen aspecten vermeld. De periodieke kwaliteitsborging vindt plaats m.b.v. de tweede- en derdelijns controlemonster volgens systeeminstructie i75.02⁷. Zie de z-score spreadsheet op Livelink. De frequentie wordt per jaar

De vigerende versie staat op Livelink. Gebruikers van via Livelink afgedrukte kwaliteitsdocumenten zijn zelf verantwoordelijk voor het verifiëren van de status van deze papieren documenten door middel van vergelijking van het versienummer en de datum van vrijgave.



Code: A5.429	Analyse van perfluor	verbindingen in water met LC-MS/MS
Analysevoorschrift	<u> <u></u></u>	Versie: 1
1004	1888 A	
L 521		Pagina 14 van 29

vastgesteld. Systeem i 75.02 - Toetsing resultaten tweede- en derdelijns controle van analysemethoden.

7.1. Eerstelijnscontrole

De 1^e-lijnscontrole bestaat uit het bepalen van de terugvinding (TV) van het controlemonster hoog (6.3). De berekening van het % TV wordt uitgevoerd met behulp van de formule 7.1.

$$TV = \frac{C_{sp} C_m}{C_{theo}} \times 100\% \quad (7.1)$$

Waarin:

TV : is het percentage terugvinding

C_{sp} : is het gehalte doelstof in het controlemonster (6.3) in ug/l

 C_m^{op} : is het gehalte doelstof in het niet geaddeerde monster in (ug/l)

Ctheo :is het theoretisch gehalte doelstof in het controlemonster (6.3) in ug/l

De terugvinding van de controle standaard worden ingevuld op de controlekaart⁸ en moet voldoen aan de voor deze controlekaart geldende grenzen.

Als aan bovenstaande criteria niet wordt voldaan moet de oorzaak van de afwijking worden onderzocht. In overleg met de teamleider of senior medewerker wordt besloten of de resultaten in dit geval kunnen worden gerapporteerd.

7.2. Procedureblanco

De berekende gehaltes in de procedureblanco moeten lager zijn dan de rapportagegrens voor de betreffende componenten. Als aan bovenstaande criteria niet wordt voldaan moet de oorzaak van de afwijking worden onderzocht. In overleg met de teamleider of senior medewerker wordt besloten of de resultaten in dit geval kunnen worden gerapporteerd.

7.3. Bovengrens

Tijdens de validatie is de bovengrens bepaald. De bovengrens is weergegeven in bijlage 2. Tot deze concentraties zijn de verschillende doelstoffen nog lineair. Monsters moeten bij een hogere concentratie opnieuw verdund worden geanalyseerd. Belangrijk hierbij is dat de interne standaard nog minimaal 20% is tot de respons in de standaarden. Als dit niet haalbaar is moet het monster opnieuw worden geëxtraheerd met de juiste verdunning. Vervolgens moet er niet vergeten worden deze verdunning mee te nemen bij het rapporteren.

7.4. Herhaalbaarheid van de retentietijd van de standaarden

De relatieve standaard deviatie van de retentietijden van de standaarden binnen een meetserie mag niet meer zijn dan 2%. Is de RSD groter dan 2% dan is er iets aan de hand en moet de meetserie herhaald worden.

De vigerende versie staat op Livelink. Gebruikers van via Livelink afgedrukte kwaliteitsdocumenten zijn zelf verantwoordelijk voor het verifiëren van de status van deze papieren documenten door middel van vergelijking van het versienummer en de datum van vrijgave.



L 521 R004	, star	Pagina 15 van 29
Analysevoorschrift		Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluorverb	indingen in water met LC-MS/MS

7.5. Controle kalibratielijn

De relatieve standaard deviatie van de responsfactor van de standaarden binnen een meetserie mag niet meer dan 20% zijn.

7.6. Criteria retentietijd verschuiving

Van elke verbinding in een monster wordt de retentietijd vergeleken met die van de standaard. De retentietijd van de betreffende verbinding in een monster mag niet meer dan 2.5% afwijken van de retentietijd van dezelfde verbinding in een standaard. Valt de verbinding buiten dit window, dan mag de aanwezigheid van deze component niet worden vastgesteld.

7.7. Interne standaarden

De gemiddelde respons van de interne standaarden in de extracten wordt getoetst aan de respons in de in de kalibratiestandaarden. Deze moet hoger dan 20% zijn.

7.8. Validatie

De ingevoerde analyseresultaten in het LIMS-systeem worden door een onafhankelijke persoon gevalideerd. De validatie moet uitgevoerd worden volgens systeemprocedure P75⁹.

8. BEREKENING VAN DE ANALYSERESULTATEN

De concentratie van de analyt wordt berekend met formule 8.1. De kalibratielijnen worden geforceerd door nul dus de b valt weg in de formule.

$$C_{i} = \left(\frac{\frac{A_{i}}{A_{IS}} - b}{a}\right) \times C_{IS} \qquad (8.1)$$

Waarin:

A:: Het piekoppervlakte van het analyt in de oplossing

A_{IS}: Het piekoppervlakte van de IS in de oplossing

- C: De concentratie van het analyt in de oplossing
- C_{IS}: De concentratie van de IS in de oplossing

9. RAPPORTAGE VAN DE ANALYSERESULTATEN

Resultaten worden ingevoerd in het LIMS en van daaruit gerapporteerd conform Systeeminstructie i.80.05¹⁰.



L 521 R004		Pagina 16 van 29
Analysevoorschrift	<u>*****</u> *	Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van p	erfluorverbindingen in water met LC-MS/MS

10. REFERENTIES

- Systeeminstructie i71.01 Het proefondervindelijk vaststellen van prestatiekenmerken 1.
- NEN 7777, Milieu Prestatiekenmerken van meetmethoden 2.
- Validatierapport: 2018.WLAB05- Validatie analyse perfluorverbindingen in oppervlaktewater m.b.v. 3. SPE-UHPLC-HESI-MSMS
- RvA-T18, Acceptabele Herleidbaarheid, Raad voor Accreditatie januari 2004 4.
- Systeeminstuctie i.80.02 Acceptatie en beheer van monsters 5.
- Bedieningsvoorschrift B5.429 Bediening UHPLC Thermo Scientific Vanquisch Horizon 6.
- Systeeminstructie i75.02 Toetsing resultaten tweede- en derdelijnscontrole van analysemethoden Systeeminstructie i75.01 Het gebruik van controlekaarten 7.
- 8.
- Systeemprocedure P75 Kwaliteitsborging van analyseresultaten 9.
- Systeeminstructie i.80.05 Systeeminstructie voor schriftelijke en elektronische rapportage 10.
- Bedieningsvoorschrift B1.043 Bediening Massaspectrometer TSQ-Quantiva 11.

BIJLAGEN 11.

- 11.1 Overzicht chemicaliën.
- 11.2 Concentratie standaarden.
- 11.3 Instellingen LC en MS/MS.

L 521 R004	- ⁴² -	Pagina 17 van 29		
Analysevoorschrift		Versie: 1		
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS			

Bijlage 11.1.	Overzicht	chemicaliën
Tawara Bar		

Nr.	Stofnaam	Fabrikant	Artikelnr.	CASnr.	LABnr	Ingangs controle J/ N	gevaarsymbool	preventie
4.1.1	ULC/MS Water	Biosolve	23214102	nvt	nvt	Ν		
4.1.2	ULC/MS Methanol	Biosolve	13684102	nvt	nvt	Ν		
4.1.3	Ammoniumacetaat	Biosolve	01244156	nvt	nvt	Ν		
4.1.4	Azijnzuur	Biosolve	01074131	nvt	nvt	Ν		
4.1.5	Ammonium-hydroxide	Baker Analyzed	6051	nvt	nvt	Ν		
4.1.6	Milli-Q-water	Millipore	n.v.t.	nvt	nvt	Ν		
4.1.7	ULC/MS Acetonitril	Biosolve	000120410 2BS	nvt	nvt	N		
4.1.8	Formic acid 99%	Biosolve	06914143	nvt	nvt	Ν		
4.1.9	2-propanol	Biosolve	001626410 1BS	nvt	nvt	N		



L 521 R004	a state a	Pagina 18 van 29		
Analysevoorschrift	<u>202</u>	Versie: 1		
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS			

Nr.	Stofnaam	Fabrikant	Artikelnr.	CASnr.	LABnr	Ingangs controle J/ N	gevaarsymbool	preventie
4.1.10	Natieve PFC mix (2,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	PFAC- 24PAR		nvt	N		
4.1.11	HFPO-DA (GenX) (50,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	HFPO-DA	13252-13- 6	nvt	N		
4.1.12	Sodium bis (1H,1H,2H,2H- perfluorodecyl)phosphate (50,0 µg/mL) >98%	Wellington Laboratories	8:2diPAP		nvt	N		
4.1.13	Perfluoro-n-octadecanoic acid (50,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	PFODA	16517-11- 6	nvt	Ν		
4.1.14	Perfluoro-n-hexadecanoic acid (50,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	PFHxDA	67905-19- 5	nvt	N		
4.1.15	Sodium dodecafluoro-3H- 4,8-dioxanonanoate	Wellington Laboratories	NaDONA	958445- 44-8	nvt	N		
4.1.16	2H-Perfluoro-2-decenoic acid	Wellington Laboratories	FOUEA	70887-84- 2	nvt	N		
4.1.17	Potassium 9- chlorohexadecafluoro-3- oxanonane-1sulfonate	Wellington Laboratories	9CI- PF3ONS	73606-19- 6	nvt	Ν		



L 521 R004	م ظنه م	Pagina 19 van 29		
Analysevoorschrift	<u> </u>	Versie: 1		
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS			

Nr.	Stofnaam	Fabrikant	Artikelnr.	CASnr.	LABnr	Ingangs controle J/ N	gevaarsymbool	preventie
4.1.18	Potassium 11- chloroeicosafluoro-3- oxaundecane-1-sulfonate	Wellington Laboratories	11Cl- PF3OUdS	83329-89- 9	nvt	N		
4.1.19	13C Gelabelde PFC mix (2,0 µg/mL) >98%	Wellington Laboratories	MPFAC-C- ES		nvt	N		
4.1.20	13C Gelabeld GenX (50,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	M3HFPO- DA		nvt	N		
4.1.21	13C Gelabeld 6:2 FTS (50,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	M2-6:2FTS		nvt	N		
4.1.22	13C Gelabeld FOSA (50,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	M8FOSA-I		nvt	N		
4.1.23	13 C Gelabeld 4:2 FTS (50,0 μg/mL) >98%	Wellington Laboratories	M2-4:2FTS		nvt	N		
4.1.24	N-methyl-d3-perfluoro-1- octanesulfonamideacetic acid	Wellington Laboratories	d3-N- MeFOSAA		n∨t	N		
4.1.25	N-ethyl-d5-perfluoro-1- 1octanesulfonamidoacetic acid	Wellington Laboratories	d5-N- EtFOSAA		nvt	N		



L 521 R004	e star a	Pagina 20 van 29		
Analysevoorschrift	<u>2002</u>	Versie: 1		
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS			

Nr.	Stofnaam	Fabrikant	Artikelnr.	CASnr.	LABnr	l ngangs controle J/ N	gevaarsym bool	preventie
4.1.26	2H-Perfluoro-[1,2- ¹³ C ₂]-2- decenoic acid	Wellington Laboratories	MFOUEA		nvt	N		
4.1.27	Sodium 1H, 1H, 2H, 2H- [1,2- ¹³ C ₂]perfluorodecylphospha te	Wellington Laboratories	M2-8:2PAP		nvt	N		
4.1.28	Perfluorohexane sulfonic acid, potassium salt (50,0 µg/mL)	Chiron	8581.6-50- ME	3871-99-6	nvt	N		
4.1.29	Perfluoroheptane sulfonic acid, potassium salt (50,0 μg/mL)	Chiron	11156.7-50- ME	60270-55- 5	nvt	N		
4.1.30	Perfluorooctane sulfonic acid (50,0 µg/mL)	Chiron	2037.8-50- ME	1763-23-1		N		
4.1.31	Perfluorodecane sulfonic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	11157.10- 50-ME	335-77-3		N		
4.1.32	Perfluorobutyric acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2810.4-50- ME	375-22-4		N		
4.1.33	n-Perfluoropentanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2819.5-50- ME	2706-90-3		N		



L 521 R004	-6-40-2-	Pagina 21 van 29			
Analysevoorschrift	<u><u><u>v</u>a</u><u>v</u></u>	Versie: 1			
Code: A5.429	429 Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS				

Nr.	Stofnaam	Fabrikant	Artikelnr.	CASnr.	LABnr	Ingangs controle J/ N	gevaarsymbool	preventie
4.1.34	Perfluorohexanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2590.6-50- ME	307-24-4		N		
4.1.35	n-Perfluoroheptanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2821.7-50- ME	375-85-9		N		
4.1.36	n-Perfluorooctanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2042.8-50- ME	335-67-1		N		
4.1.37	Perfluorononanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2715.9-50- ME	375-95-1		N		
4.1.38	n-Perfluordecanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2823.10-50- ME	335-76-2		Ν		
4.1.39	Perfluorotridecanoic acid (50,0 µg/mL)	Chiron	11367.13- 50-ME	72629-94- 8		N		
4.1.40	n-Perfluorotetradecanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2827.14-50- ME	376-06-7		N		
4.1.41	Perfluorohexadecanoic acid (50,0 µg/mL)	Chiron	2828.16-50- ME	67905-19- 5		N		
4.1.42	Perfluorooctadecanoic acid (50,0 µg/mL)	Chiron	2829.18-50- ME	16517-11- 6		N		



L 521 R004	و روز ا	Pagina 22 van 29		
Analysevoorschrift	<u> 299</u> 2	Versie: 1		
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS			

Nr.	Stofnaam	Fabrikant	Artikelnr.	CASnr.	LABnr	Ingangs controle J/ N	gevaarsymbool	preventie
4.1.43	n-Perfluorododedecanoic acid (50,0 μg/mL)	Chiron	2826.12-50- ME	307-55-1		N		
4.1.44	Perfluorobutane sulphonate, potassium salt (50,0 µg/mL)	Chiron	2719.4-50- ME	29420-49- 3		N		
4.1.45	Perfluorooctane sulfonamide	Chiron	2043.8-50- AN	754-91-6		N		
4.1.46	8:2 Di-PAPS >98%	Chiron	9392.20- 50UG	678-41-1		N		

= Carcinogeen / Mutageen / Reprotoxisch

L 521 R004	. 5 MD 3-	Pagina 23 van 29
Analysevoorschrift	<u>1995</u>	Versie: 1
Code: A5.429	Analyse van perfluorverbi	ndingen in water met LC-MS/MS

Bijlage 11.2. Concentratie standaarden

Stockstandaarden in ng/l

			Stockopl. A	Stockopl. B	Spike laag	Spike hoog
Verbinding	Ampul Wellington (ng/mL)	Volume in 10 ml		1 ml Stockopl. A in 10 ml	0.4 ml Stockopl. B in 20 ml	1 ml Stockopl. A in 20 ml
PFBA	2000	1	100000	10000	200	5000
PFPeA	2000		100000	10000	200	5000
PFHxA	2000	1	100000	10000	200	5000
PFHpA	2000		100000	10000	200	5000
PFOA	2000	1	100000	10000	200	5000
PFNA	2000	1	100000	10000	200	5000
PFDA	2000		100000	10000	200	5000
PFUdA	2000		100000	10000	200	5000
PFDoA	2000		100000	10000	200	5000
PFTrDA	2000		100000	10000	200	5000
PFTeDA	2000		100000	10000	200	5000
L-PFBS	1770		88500	8850	177	4425
L-PFHxS	1480	0.5 ml	74000	7400	148	3700
L-PFOS	1460	0.5 m	73000	7300	146	3650
br-PFOS	391	1	19550	1955	39.1	978
L-PFDS	1930	1	96500	9650	193	4825
6:2FTS	1900		95000	9500	190	4750
L-PFPes	1880		94000	9400	188	4700
L-PFHpS	1900		95000	9500	190	4750
L-PFNS	1920		96000	9600	192	4800
br-PFHxS	344		17200	1720	34.4	860
4:2 FTS	1870	1	93500	9350	187	4675
8:2 FTS	1920		96000	9600	192	4800
FOSA	2000		100000	10000	200	5000
N-MeFOSAA	2000		100000	10000	200	5000
N-EtFOSAA	2000		100000	10000	200	5000
HFPO-DA	50000	1.0 ml	500000	500000	10000	250000
8:2diPAP	48915	0.02 ml	97829	9783	196	4891
PFODA	50000	0.02 ml	100000	10000	200	5000
PFHxDA	50000	0.02 ml	100000	10000	200	5000
8:2 FTUCA	50000	0.02 ml	100000	10000	200	5000
ADONA	47127	0.02 ml	94253	9425	188.51	4713
9CL-PF3ONS	46600	0.02 ml	93200	9320	186.4	4660
11CI-PF3OUdS	47100	0.02 ml	94200	9420	188.4	4710



Code: A5.429	Analyse van p	erfluorverbindingen in water met LC-MS/MS
Analysevoorschrift	<u>(1997)</u>	Versie: 1
	-8883-	
L 521 R004		Pagina 24 van 29

Interne stockstandaarden µg/I

			IS Stockopl.	E-IS stockopi.
Verbinding	Ampul Wellington (ng/mL)	Volume in 50 ml		5 ml IS Stockopl. in 10 ml
MPFBA	2000		100	50
M5PFPeA	2000	1	100	50
M5PFHxA	2000		100	50
M4PFHpA	2000	1	100	50
M8PFOA	2000	1	100	50
M9PFNA	2000	1	100	50
M6PFDA	2000	2.5 ml	100	50
M7PFUdA	2000	1	100	50
MPFDoA	2000	1	100	50
M2PFTeDA	2000	1	100	50
M3PFBS	2000	1	100	50
M3PFHxS	2000	1	100	50
M8PFOS	2000		100	50
M3HFPO-DA	50000	5 ml	5000	2500
M2-6:2FTS	50000	0.1 ml	100	50
M8FOSA	50000	0.1 ml	100	50
M2-4:2FTS	50000	0.1 ml	100	50
d3-N-MeFOSAA	50000	0.1 ml	100	50
d5-N-EtFOSAA	50000	0.1 ml	100	50
M4-8:2diPAP	50000	0.1 ml	100	50
d-N-MeFOSA-M	50000	0.1 ml	100	50
d-N-EtFOSA-M	50000	0.1 ml	100	50
M8:2 FTUCA	50000	0.1 ml	100	50

Kalibratiestandaarden in ng/l + 1 ml IS stockopl. (5 μ g/l MPFAS en 250 μ g/l M3HFPO-DA). Voor analyse worden de std.opl 1 t/m 3 nog 1:1 verdund met 0.1% azijnzuuroplossing.

	Std.opl. 1	Std.opl. 2	Std.opl. 3		
Verbinding	0.1 ml Stockopl. B in 10 ml	0.1 ml Stockopl. A in 10 ml	1 ml Stockopl. A in 10 ml	Bovengrens in extract	
PFBA	100	1000	10000	10000	
PFPeA	100	1000	10000	10000	
PFHxA	100	1000	10000	10000	
PFHpA	100	1000	10000	10000	
PFOA	100	1000	10000	10000	
PFNA	100	1000	10000	10000	
PFDA	100	1000	10000	10000	
PFUdA	100	1000	10000	10000	
PFDoA	100	1000	10000	10000	
PFTrDA	100	1000	10000	10000	
PFTeDA	100	1000	10000	10000	
L-PFBS	88.5	885	8850	8850	
L-PFHxS	74	740	7400	7400	
L-PFOS	73	730	7300	7300	
br-PFOS	19.55	195.5	1955	1955	



Code: A5.429	Analyse van p	perfluorverbindingen in water met LC-MS/MS
Analysevoorschrift	<u>1888</u>	Versie: 1
L 521 R004		Pagina 25 van 29

L-PFDS	96.5	965	9650	9650
6:2FTS	95	950	9500	9500
L-PFPes	94	940	9400	9400
L-PFHpS	95	950	9500	9500
L-PFNS	96	960	9600	9600
br-PFHxS	17.2	172	1720	1720
4:2 FTS	93.5	935	9350	9350
8:2 FTS	96	960	9600	9600
FOSA	100	1000	10000	10000
N-MeFOSAA	100	1000	10000	10000
N-EtFOSAA	100	1000	10000	10000
HFPO-DA	5000	50000	500000	500000
8:2diPAP	97.8	978.3	9782.9	9782.9
PFODA	100	1000	10000	10000
PFHxDA	100	1000	10000	10000
8:2 FTUCA	100	1000	10000	10000
ADONA	94.2	942.5	9425.3	9425.3
9CL-PF3ONS	93.2	932	9320	9320
11CI-PF3OUdS	94.2	942	9420	9420

Stockcontrole standaarden

		6 0	Stockcontr opl. A	Stockcontrole opl. B	Stockcontrole opl. C	
Verbinding	Ampul Chiron (mg/l)	Volume in 10 ml	(μg/l)	1 ml Stockopl. A in 10 ml (ng/l)	0.2 ml Stockopl. B in 10 ml (ng/l)	Vail conc. (ng/l)
PFBA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFPeA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFHxA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFHpA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFOA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFNA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFDA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFDoA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFTrDA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFTeDA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFHxDA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
PFODA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
(L-)PFBS	44.3	0.2 ml	887	88737	1775	887
(L)-PFHxS	45.6	0.2 ml	913	91309	1826	913
(L-)PFOS	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
(L)-PFDS	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
(L-)PFHpS	46.0	0.2 ml	922	92198	1844	922
FOSA	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000
8:2 Di-PAPS	50	0.2 ml	1000	100000	2000	1000





Bijlage 11.3. Instellingen LC en MS/MS

Instellingen LC

Pump

Pressure	e limits (bar)	Maximum flow (ml/min) acceleration/deceleration		
Lower limit:	2	Up:	0.1	
Upper Limit:	1400	Down:	1.00	

Gradiënt

	Equilibration			
Time (min)	Flow (ml/min)	%B	Curve	
0	0.3	20	5	
~ *	Run			
0	0.3	20	3	
3.5	0.3	55	5	
10	0.3	70	5	
15	0.3	100	5	
20	0.3	100	5	
20.5	0.3	20	5	

Sampler Module

Draw Speed:	5 μl/s
Dispense Speed:	5 μl/s
Wash mode:	Both
Wash Time:	30 s
Wash Speed	50 μl/s
Temperature	15.0 ℃

Column chamber

Comlumn Chamber Temperature 35.0 °C

Instellingen MS/MS

Parameter	Waarde
Spray voltage negatief (V)	2500
Sheath Gas (Arb)	40
Aux Gas (Arb)	10
Sweep Gas (Arb)	1
lon transfer tube temperatuur (□C)	270
Vaporizer temperatuur (C)	270





M/Z voor de precursor en production(en) voor alle PFCs

Compound	RT Window (min)	Precursor (m/z)	Product (m/z) Quantitation	Product (m/z) Confirmation	Collision Energy (V)	Dwell Time (ms)	RF Lens (V)
PFBA	1.5	213.1	168.9		10.3	200	30.7
PFBA IS	1.5	217	172		10.3	200	30.7
PFPeA	1	263.1	219	-2	10.2	150	34.5
PFPeA IS	1	268.1	223		10.2	150	34.5
L-PFBS	1	299	79.9		31.1	100	125.7
L-PFBS	1	299	-	98.9	27.7	100	125.7
L-PFBS IS	1	302	99		27.7	100	125.7
4:2 FTS	1	327.1		81	16.7	50	89.3
4:2 FTS	1	327.1	306.9		16.7	50	89.3
4:2 FTS IS	1	329	81		16.7	50	89.3
4:2 FTS IS	1	329		309	16.7	50	89.3
PFHxA	1	313		118.9	18.8	40	37.2
PFHxA	1	313	268.8		10.3	40	37.2
PFHxA IS	1	318	273		9	40	37.2
HFPO-DA	1	169	169		10.3	50	5
HFPO-DA	1	329.1		169	10.3	50	5
HFPO-DA	1	329.1		284.9	10.3	50	5
HFPO-DA IS	1	332	287		10.3	50	5
L-PFPeS	1	349	79.9		34.2	40	121.5
L-PFPeS	1	349		99	30	40	121.5
PFHpA	1	363	168.8		15.1	60	42.9
PFHpA	1	363		319	10.3	60	42.9
PFHpA IS	1	367	322		11	60	42.9
NaDONA	1	377		85.1	26.7	60	50.5
NaDONA	1	377	250.9		10.3	60	50.5
NaDONA	1	377		376.4	10.3	60	50.5
br-PFHxS	1	399	79.9		36.7	25	172.9
br-PFHxS	1	399		99	33.3	25	172.9
L-PFHxS	1	399	79.9	6	36.7	40	172.9
L-PFHxS	1	399		99	33.3	40	172.9
PFHxS IS	1	402	99		30	40	172.9



Analysevoorschrift	A BA	Versie: 1
	the second s	

6:2 FTS	1	427		386.8	26.3	40	113.1
6:2 FTS	1	427	406.9		21	40	113.1
6:2 FTS IS	1	429	409	2	25	40	113
PFOA	1	413	0	168.9	16.4	60	47.8
PFOA	1	413	369	2	10.3	60	47.8
PFOA IS	1	421	376		11	60	47.8
L-PFHpS	1	449	79.9		42.2	60	112.1
Br-PFOS	1	498.9	79.9		42.9	80	212.4
Br-PFOS	1	498.9	6	98.9	39	80	212.4
PFNA	1	463		219.3	14.8	60	52.7
PFNA	1	463	419		10.3	60	52.7
PFNA IS	1	472	427		11	60	52.7
FOUEA	1	457		342.9	38.8	50	55
FOUEA	1	457	392.9		15.3	50	55
FOUEA IS	1	459	394		15.3	50	55
L-PFOS	1	498.9	79.9		42.9	50	212.4
L-PFOS	1	498.9		98.9	39	50	212.4
PFOS IS	1	507	99		40	50	212.4
8:2FTS	1	527.1	506.9		23.6	40	122.7
9CI-PF3ONS	1	530.8	350.8	-	25.6	50	116.5
9CI-PF3ONS	1	530.8		530.2	12.5	50	116.5
PFDA	1	513		219	15.8	50	56.4
PFDA	1	513		268.9	15.6	50	56.4
PFDA	1	513	468.9		10.3	50	56.4
PFDA IS	1	519	474		13	50	56.4
L-PFNS	1	548.9	80	2	44.7	50	248.8
L-PFNS	1	548.9	7	99	41.3	50	248.8
N-MeFOSAA	1	570	419		18	100	127
N-MeFOSAA IS	1	573	419		18	100	127
FOSA	1	498.1	77.9	2	29.4	60	127.4
FOSA	1	498.1	8	477.9	21.2	60	127.4
FOSA IS	1	506	78		29.4	60	127.4
PFUdA	1	563		268.9	16.5	60	62.1
PFUdA	1	563	518.9		10.3	60	62.1
PFUdA IS	1	570	525		13	60	62.1



Code: A5.429	Analyse van perfluor	verbindingen in water met LC-MS/MS		
Analysevoorschrift		Versie: 1		
R004	Size_			
L 521		Pagina 29 van 29		

N-EtFOSAA	1	584	419		19	60	127
N-EtFOSAA IS	1	589	419	22	19	60	127
L-PFDS	1	598.9	79.9	2	46.4	100	248.8
L-PFDS	1	598.9	0	98.9	43.4	100	248.8
11CI-PF3OUdS	1	630.8	e e	83	28.6	60	184.2
11CI-PF3OUdS	1	630.8	450.8	18	27.7	60	184.2
PFDoA	1	613	0	318.9	17	100	64.1
PFDoA	1	613	568.8		10.3	100	64.1
PFDoA IS	1	615	570		13	100	64.1
PFTrDA	1	663	368.9		17.2	150	69.3
PFTrDA	1	663		618.8	10.3	150	69.3
N-MeFOSA IS	1	515	169		21.2	60	127.4
PFTeDA	1	712.9		368.9	18.1	60	73.3
PFTeDA	1	712.9	668.8		10.3	60	73.3
PFTeDA IS	1	714.9	670		10.3	60	73.3
N-EtFOSA IS	1	531	169		21.2	60	127.4
PFHxDA	1	812.9		418.8	22.4	60	84.1
PFHxDA	1	812.9		468.9	21.7	60	84.1
PFHxDA	1	812.9	768.8		14.4	60	84.1
8:2diPAP	1	988.8		97	32	60	136.5
8:2diPAP	1	988.8		522.8	27.9	60	136.5
8:2diPAP	1	988.8	542.8		22.5	60	136.5
8:2diPAP IS	1	993	545		22.5	60	136.5
PFODA	2	912.8		418.9	24.3	200	90.6
PFODA	2	912.8		468.9	24	200	90.6
PFODA	2	912.8	868.8	2	15.3	200	90.6