

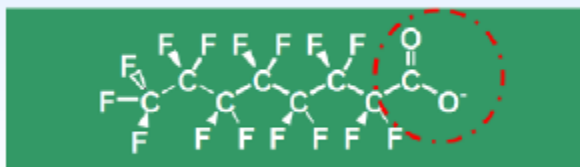
# Meten en Monitoren

Perfluoroalkane Sulfonates: PFAS



*Perfluorooctane sulfonate (PFOS)*

Perfluorinated Carboxylic Acids: PFCAs



*Perfluorooctanoate (PFOA, C8 Acid)*

## Weet wat je meet

## Inhoud presentatie

- Omegam Laboratoria
- Proces ontwikkelen analyse methoden
- De analyse PFOS/PFOA
- Prestatiekenmerken PFOS/PFOA bij Omegam
- De praktijk : “Weet wat je meet”

## Omegam Laboratoria

- ISO NEN (EN) 17025 geaccrediteerd Laboratorium
- Brede scope (195 verrichtingen, verschillende matrices)
- Emerging Contaminants / POP / KRW
- Focus op lage concentraties / monitoringsprogramma's
- Een betrouwbare waarde



## Proces ontwikkelen analyse methode bij een contract laboratorium

- Klantvraag
  - Stoffen, matrix, rapportagegrens, doel
- Normen voorgeschreven/beschikbaar
- Literatuurstudie
- Opzetten / ontwikkelen analysemethode
- Vastleggen werkwijze in voorschriften
- Valideren analyse (intralab)
- Vergelijken met andere laboratoria (interlab)
- Accreditatie gewenst?

## PFOS/PFOA : Klantvraag

- PFOS cas.nr 1763-23-1
- PFOA cas nr 335-67-1
- Grond : PFOS < 0,1 microgram/kg
- Grondwater : PFOS < 0,01 microgram/liter

### MTR :

- Zoet oppervl. water : PFOS < 0,00065 microgram/liter
- Zout oppervl. water ; PFOS < 0,00053 microgram/liter

## Analyse normen voor PFC's

- EPA method 537 : 2008 : drinkwater
- ISO 25101 : 2009 : drinkwater, grondwater, oppervlakte water
- Draft EPA 2012 voor slib en biosolids
- Vloeistof chromatografie met Tandem massa-spectrometry  
LC/MS/MS

## Literatuur studie perfluorinated acids

- Meeste studies in waterige matrices
- Methoden voor grond, slib, lucht en biota beschikbaar allen LC/MS/MS
- Pas vanaf 2009 internationaal gevalideerde methoden water
- Analytische issues :
  - Blanco contaminatie
  - Zuiverheid en beschikbaarheid van de referentiestoffen
  - Scheiding / chromatografie
  - Matrix effecten
  - Irreversibele adsorptie
- Terugvinding, spreiding en juistheid intralab vaak goed.
- Vergelijkbaarheid tussen laboratoria dient te verbeteren

## Analyse methode PFC's

- Blanco contaminatie
- vooral PFOA maar ook overige PFC's
  - Verbruiksartikelen laboratorium (oplosmiddelen, tubing, demi-water, stikstof, SPE-extractie, disposables, etc...)
  - Gebruiksartikelen laboratorium (injectiespuiten)
- Blanco “veld” lijkt minder een issue
- Vooral matrix “water” een probleem. Hoe lager de gewenste rapportagegrens hoe groter het blanco probleem (concentratie-factor).
- De blanco bepaalt de aantoonbaarheidsgrens!



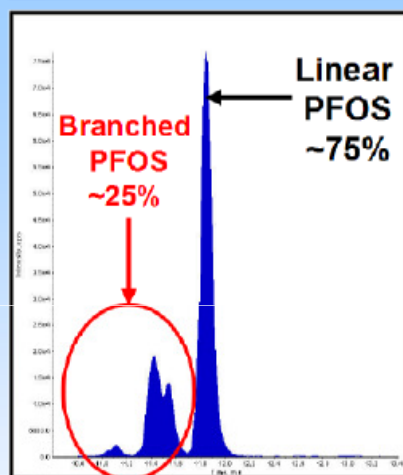


## Analyse methode PFC's

- Referentiestoffen
- Grote verschillen in response tussen PFC's met LC/MS/MS. Noodzaak voor zuivere referentiestof.
- van de vertakte PFOS/PFOA geen zuivere individuele referentiestoffen verkrijgbaar.
- Chromatografische scheiding lineaire en vertakte PFOS/PFOA
- In technisch mengsel PFOS is 75% lineair en 25% vertakt. In dit mengsel zijn 11 "geïdentificeerde" PFOS isomeren aanwezig.
- Vertakte isomeren gedragen zich in het milieu mogelijk anders dan de lineaire isomeer.

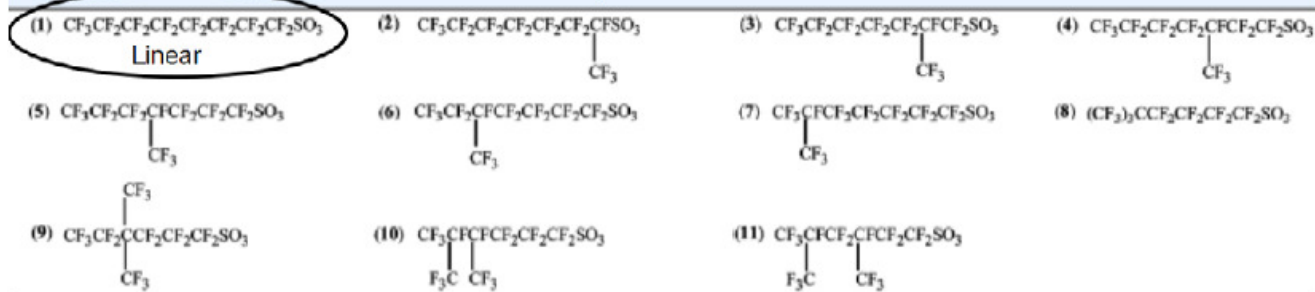
# Technisch mengsel PFOS

## Quantitative Bias: Isomers



Riddell, N. et. al, *Environ Sci. Technol.* 2009 (43) 7902-7908.

- Eleven *known* isomers of PFOS in tech grade.
- 499>80 and 499>99 transitions have different relative response factors for the linear and the branched isomers.
- Quantitative biases possible depending on standard type and MRM transitions used for quantitation



**3M** US EPA 2009 National Forum on Contaminants in Fish

## Analyse methode PFC's

- Matrix effecten
  - Vooral bij electrospray ionisatie in de MS
  - Indien veel ander matrix aanwezig (slib, grond)
  - Indien geconcentreerd extract (water lage rapp. grens)
  - Indien geen clean-up
  - Noodzaak interne standaarden (voorkeur voor C13 PFC's).
- Irreversibele adsorptie
  - Aan oppervlakten (bv wand fles)
  - Aan zwevende delen (afvalwater, slib)

## Prestatiekenmerken PFOS/PFOA bij Omegam

Validatie(NEN 7777) :

- Aantoonbaarheidsgrenzen

(Grond)water:

PFOA: 0.03 µg/l

PFOS: 0.001 µg/l

Grond:

PFOA: 0.2 µg/kg ds.

PFOS: 0.1 µg/kg ds.

procedure blanco grondwater: PFOA  $0,0097 \pm 0,0027$  µg/l

## Prestatiekenmerken PFOS/PFOA bij Omegam

Validatie (NEN 7777) :

- Meetbereik (lineair, verdunnen)
- Terugvinding en Intralaboratoriumreproduceerbaarheid  
Water op 0,1 µg/l                      Terugvinding circa 90% ; rsd 10%  
Grond op 1 µg/kg ds.                      Terugvinding circa 80% ; rsd 5%

Analysemethoden :

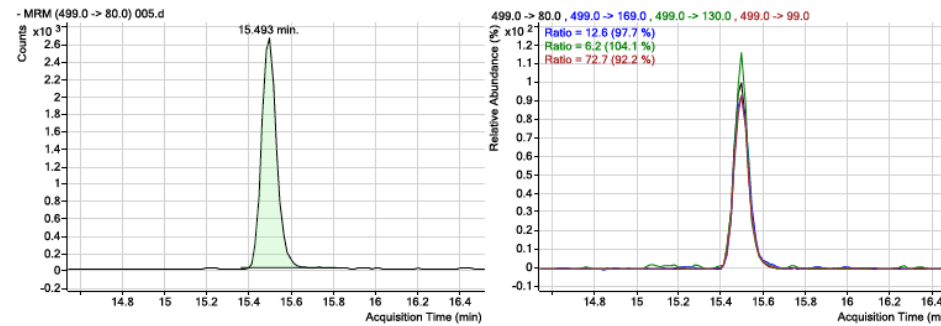
Water : online SPE-LC/MS/MS

Grond ; LLE gevolgd door online SPE-LC/MS/MS

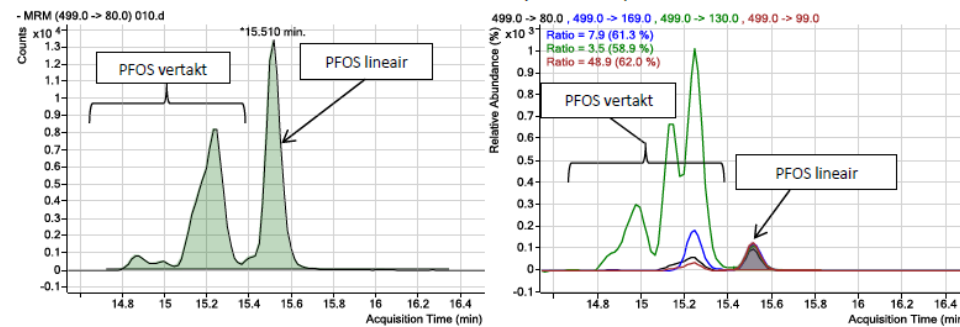
# Prestatiekenmerken PFOS/PFOA bij Omegam

## Validatie (NEN 7777) : selectiviteit PFOS

PFOS: 0.01 µg/l lineair PFOS in standaard



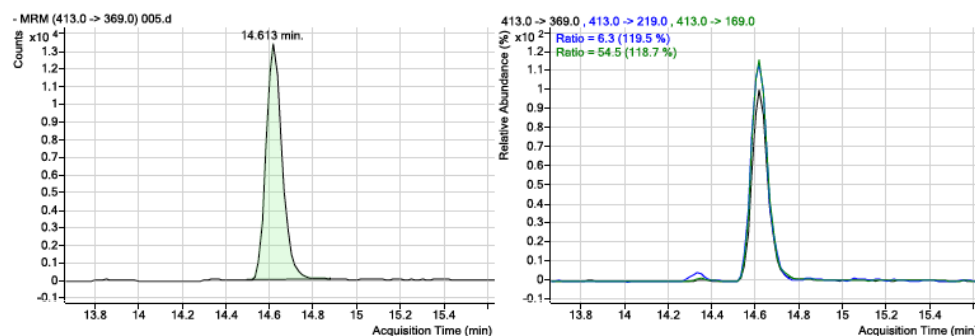
PFOS: Lineair en vertakt in afvalwater-monster (3136787)



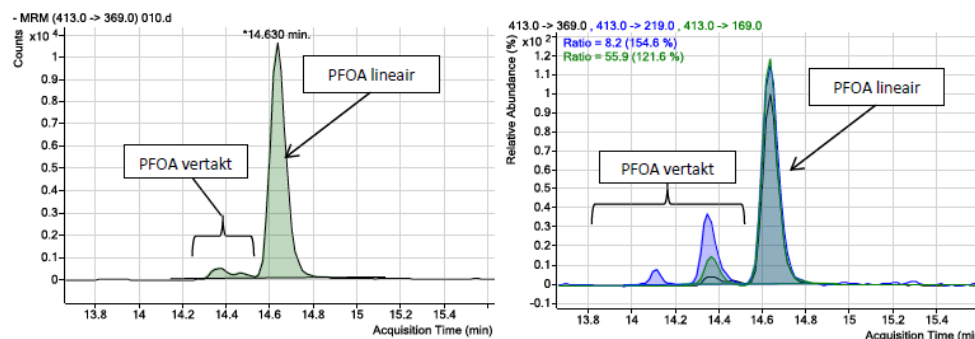
# Prestatiekenmerken PFOS/PFOA bij Omegam

## Validatie (NEN 7777) : selectiviteit PFOA

PFOA: 0.01 µg/l lineair PFOA in standaard



PFOA: Lineair en vertakt in afvalwater-monster (3136787)



## De praktijk : "Weet wat je meet"

- Blanco's (wat kan er op lab en in het veld fout gaan). Welk materiaal gebruiken we voor bemonstering en analyse.
- Blanco's laboratorium onder controle via volledige "on-line" SPE-LC-MS/MS systemen.
- Is voor bemonstering en transport van het watermonster wel het juiste verpakkingsmateriaal gebruikt? Geen afgifte en ook geen adsorptie (vooral watermonsters).
- Wat rapporteert mijn laboratorium? Worden de lineaire PFOS/PFOA individueel gerapporteerd of worden ook de vertakte als som mee gerapporteerd?
- Is rapportage van andere PFC's gewenst?
- Verhouding vertakte en lineaire PFOS/PFOA in milieumonsters mogelijk anders dan in technisch mengsel



## De praktijk : “Weet wat je meet”

- Relatief grote verschillen in analyse resultaten tussen laboratoria onderling. Analysemethoden mogelijk nog niet volledig uit ontwikkeld. Aandacht voor ringonderzoeken.
- Veel zwevende delen in waterige monsters, wat wil ik meten?
- QA/QC voor laboratoria. Ervaring met de analyse, borging met interne standaarden en geautomatiseerde ++-----behandeling is met name bij onderzoek naar lage concentraties zeer belangrijk.

“Meten is weten” maar “Weet wat je meet”

## Vragen ?

