



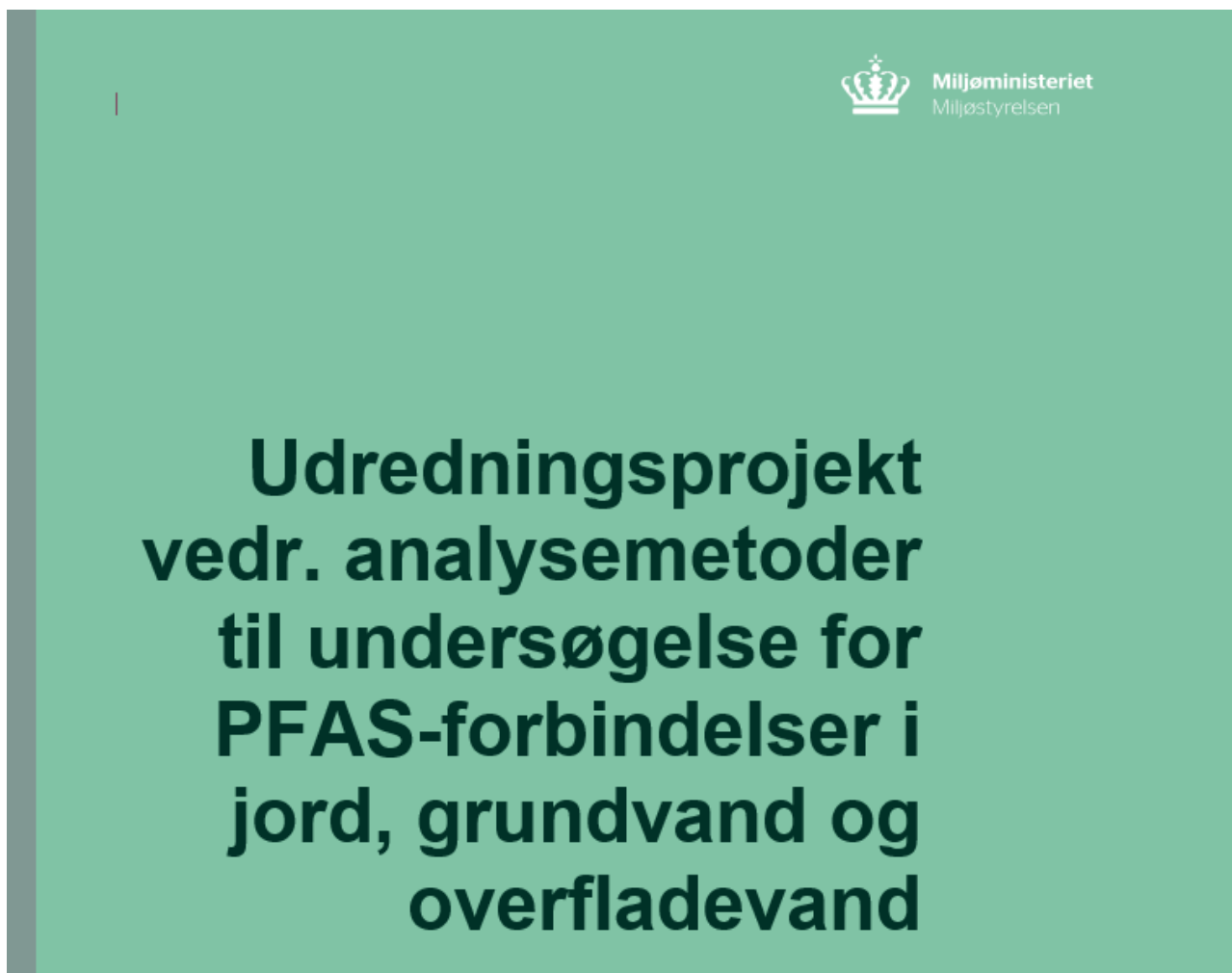
Oversigt over analysemetoder på det kommercielle analysemarked. Fordele og ulemper ved de forskellige metoder

Peter Mortensen, R&D Manager



Agenda:

1. Oversigt over nuværende metoder
2. Fordele og ulemper
3. Eksempler på anvendelse af kombinationer af metoder
4. Lidt om fremtiden



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

**Udredningsprojekt
vedr. analysemetoder
til undersøgelse for
PFAS-forbindelser i
jord, grundvand og
overfladevand**

*Teknologisk UdviklingsProjekt,
støttet af Miljøstyrelsen*

NIRAS

RAMBOLL

 eurofins



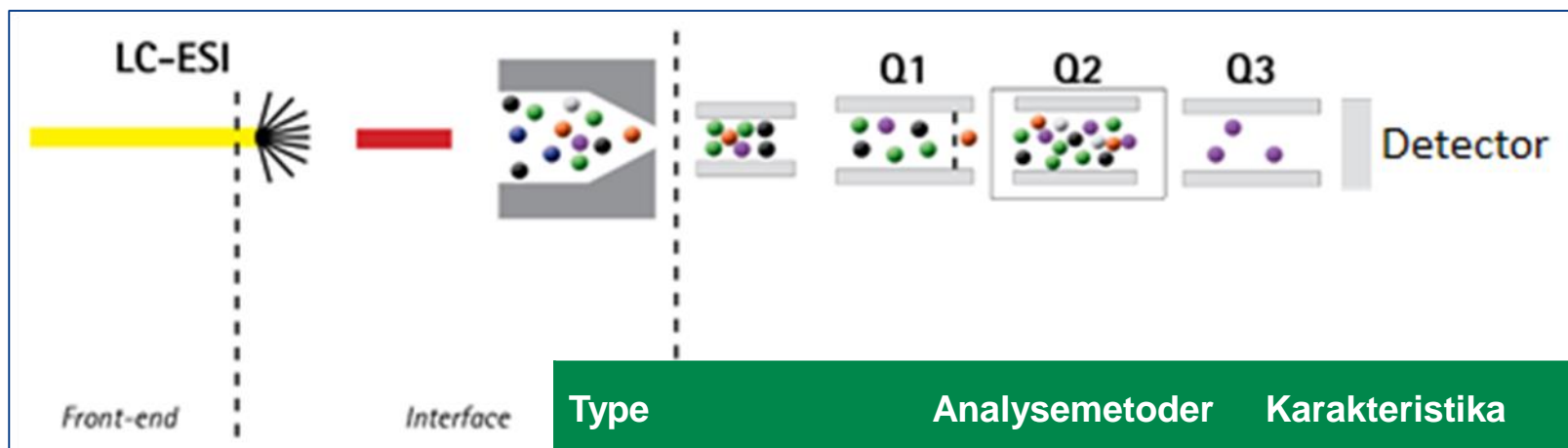
6 – 12.000 enkeltstoffer

I praksis umuligt at lave traditionelle target-analyser for alle enkeltstoffer.

En del alternative metoder, som udnytter forskellige egenskaber ved PFAS molekyler:

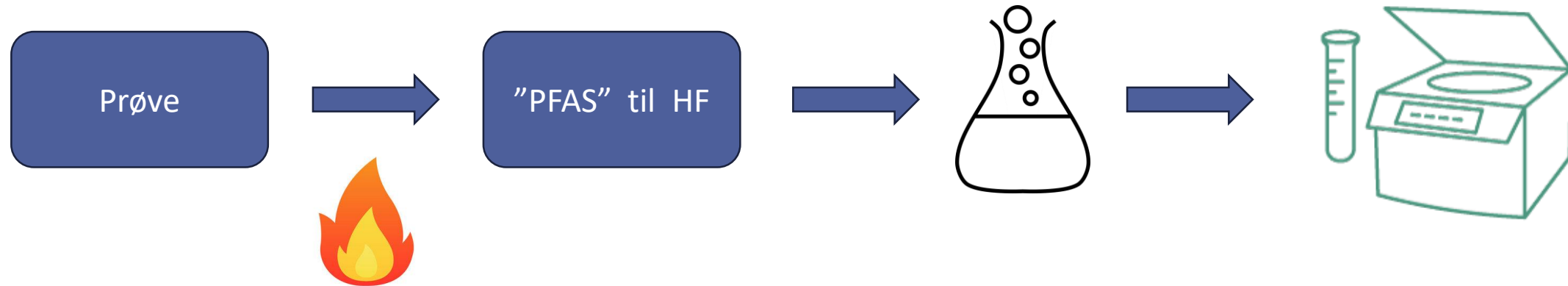
- Stort og karakteristisk indhold af fluor
- Fluoratomets kemi
- Forskellige nedbrydningshastigheder ved oxidation

1. Target metoder:



Type	Analysemetoder	Karakteristika
Target analyser (Specifik analyse for enkeltstoffer)	LC-MS/MS GC-MS/MS	<p>Kvantitative metoder rettet mod kendte enkeltstoffer. Udbydes typisk i akkrediterede analysepakker med et varierende antal enkeltstoffer (op til ca. 80 enkeltstoffer pt.)</p> <p>Væskeprøver analyseres enten direkte eller efter en prøvepræparation/opkoncentrering.</p> <p>Faste matricer ekstraheres med et organisk solvent, og solventet analyseres efterfølgende som en væskeprøve.</p>

2. Gruppemetoder (non-spezifiske metoder)

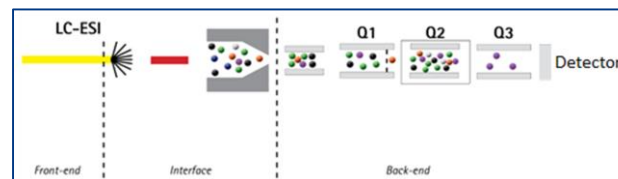


Opvarmning

Type	Analysemetoder	Karakteristika
Gruppemetoder	CIC	<p>Metoder baseret på analyse for totalfluorid i en prøve.</p> <p>Prøven opvarmes kraftigt, Udviklet fluorid opsamles i basisk væske. Analyse for fluorid ved ion-kromatografi (IC).</p> <p>Faste matricer kan enten afbrændes direkte (TOF) eller ekstraheres (EOF) forud for afbrænding.</p> <p>Vandige matricer opkoncentreres på en adsorbent forud for afbrænding (AOF).</p>

3. "Total oxidizable Precursors/TOP"

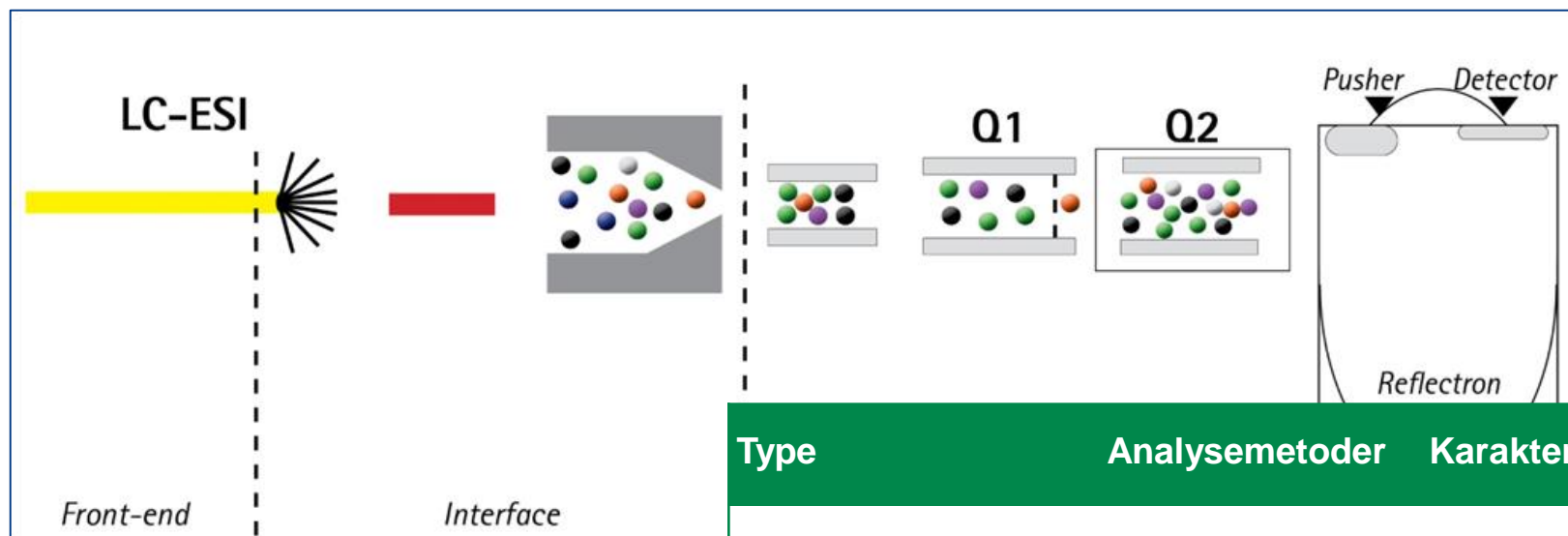
Prøve



= Ex. PFAS22

Type	Analysemetoder	Karakteristika
"Total Oxidizable Precursorer"	LC-MS/MS TOP	<p>Metode til forceret omdannelse af eventuelle PFAS precursorer.</p> <p>Metoden er en kombination af de normale target-analyser før og efter den forcerede oxidation af prøven. Oxidation sker ved hjælp af persulfat og varme.</p> <p>De kemiske reaktioner og slutresultatet vil afhænge af indholdet af PFAS-forbindelser, andre stoffer i prøven etc.</p>

4. "Suspect screening / Non-target"



Type	Analysemetoder	Karakteristika
Suspect Screening/ Non-target metoder	LC-HRMS/MS	<p>Nye metoder på miljøområdet.</p> <p>Metoderne er baseret på HRMS-detektion og giver en meget høj masseopløsning, som kan bruges til at identificere ukendte stoffer i en prøve.</p> <p>Kvantificering kan være en udfordring.</p> <p>Mulighed for at genbesøge/re-analysere tidligere prøver.</p> <p>Metoderne kan også anvendes til target-analyser</p>

Target analyser	Jord	Vand
Metode	LC-MS/MS	LC-MS/MS
Detektionsgrænser	0,05-0,4 µg/kg TS	0,2-50 ng/l
Analyseusikkerhed	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%
Akkreditering	Ja	Ja
Fordele	<ul style="list-style-type: none"> • Meget udbredt metode • Hurtig analysetid. • Standardmetode. 	<ul style="list-style-type: none"> • Meget udbredt metode • Hurtig analysetid. • Standardmetode
Ulemper	<ul style="list-style-type: none"> • Kun på forhånd valgte stoffer bliver påvist. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kun på forhånd valgte stoffer bliver påvist

Gruppemetoder	Jord (EOF/TOF)	Vand (AOF)
Metode	CIC	CIC
Detektionsgrænser	0,05 mg F/kg (TOF) 0,02 mg F/kg (EOF)	0,001-0,01 mgF/L
Analyseusikkerhed	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%
Akkreditering	Nej	Ja (AOF)
Fordele	<ul style="list-style-type: none"> • Omfatter alt organisk fluorid i prøven. • Hurtig analysetid. 	<ul style="list-style-type: none"> • Omfatter alt organisk fluorid i prøven. • Hurtig analysetid.
Ulemper	<ul style="list-style-type: none"> • Ikke stofselektivitet • Ingen standardiserede metoder 	<ul style="list-style-type: none"> • Ikke stofselektivitet.

Omregning af target-indhold til total fluor via molvægt.

PFAS forbindelse	Formel	Målt koncentration (µg/L)	Molmasse (g/mol)*	Indhold fluor** (g/mol)	Fluorid omregnet*** (µg/L)
PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	80	500,13	323,0	51,7
6:2 FTS	$C_8H_5F_{13}O_3S$	80	428,2	247,0	46,1
PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	3,2	414,1	285,0	2,2
PFPeA	$C_5HF_9O_2$	0,027	264,1	171,0	0,02
SUM		163,27 (160)			100,02 (100)

Sammenlignes med AOF/EOF resultat

*: Eksempel PFOS: $8 \cdot 12 + 1 + 17 \cdot 19 + 3 \cdot 16 + 32 = 500$

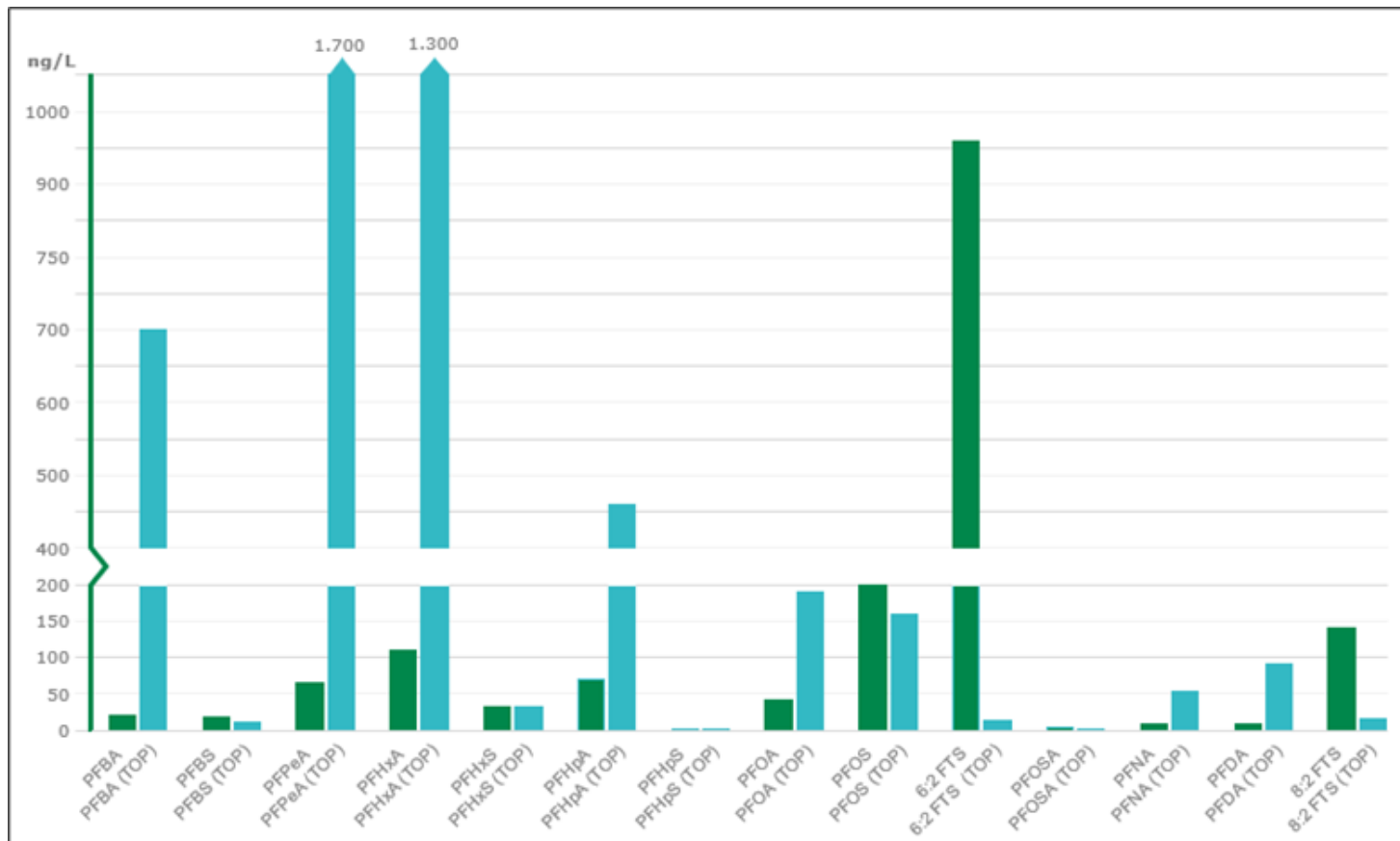
** : Eksempel PFOS: $17 \cdot 19 \text{ g/mol (molmasse fluor)} = 323 \text{ g/mol}$

***: Eksempel PFOS: $80 \text{ µg/l} \cdot (323/500,13) = 51,7 \text{ µg/l.}$

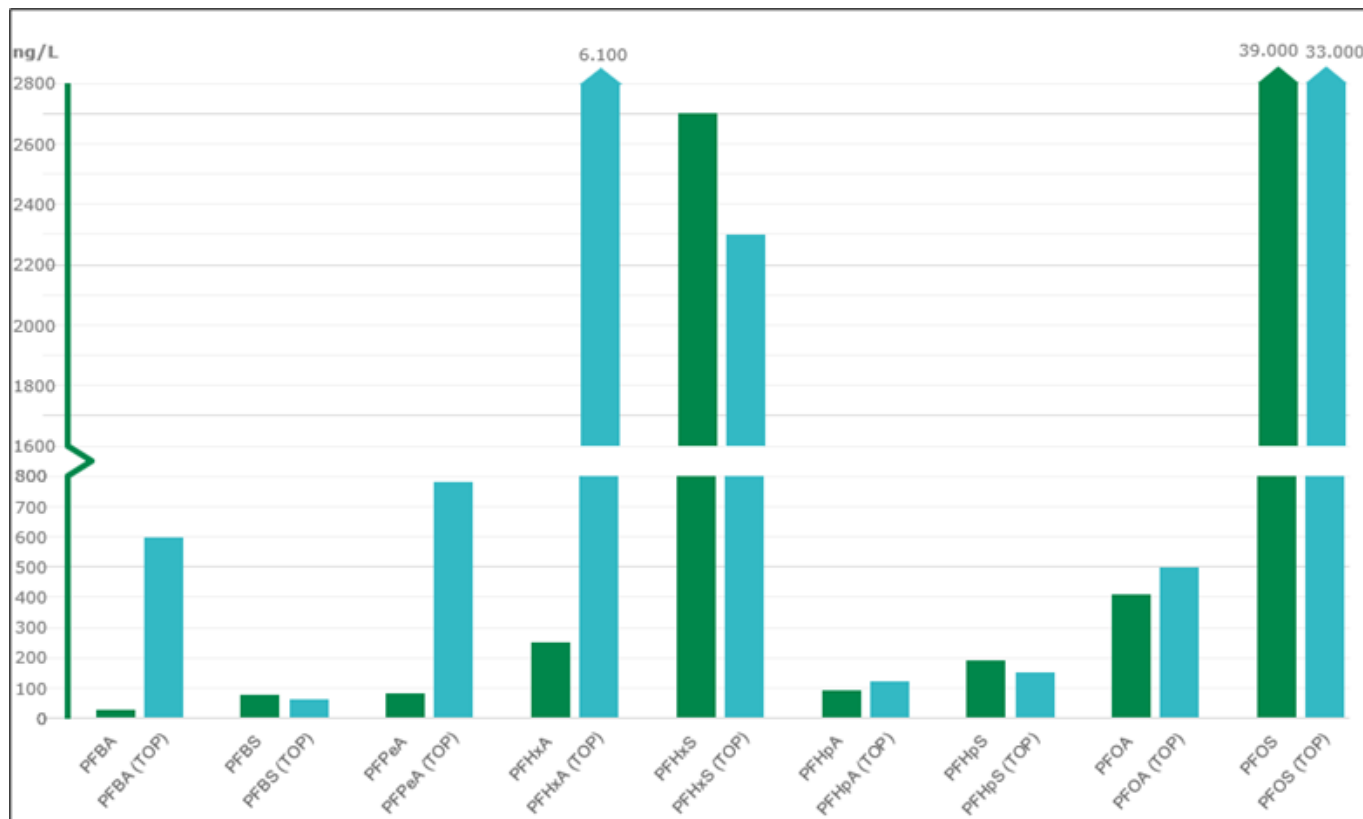
Branche	Forkromning	Deponi	Deponi	Papirfabrik	Brandskole	Brandskole
PFAS 35	83	0,16	0,026	0,070	43	1,7 (4,7)
Fluorid, omregnet fra PFAS 35	53	0,11	0,016	0,045	28	1,0 (3,1)
AOF	47	< 3	< 3	8,0	22	10

Enhed: µg/l

(): resultater efter TOP-analyse



Brandskole

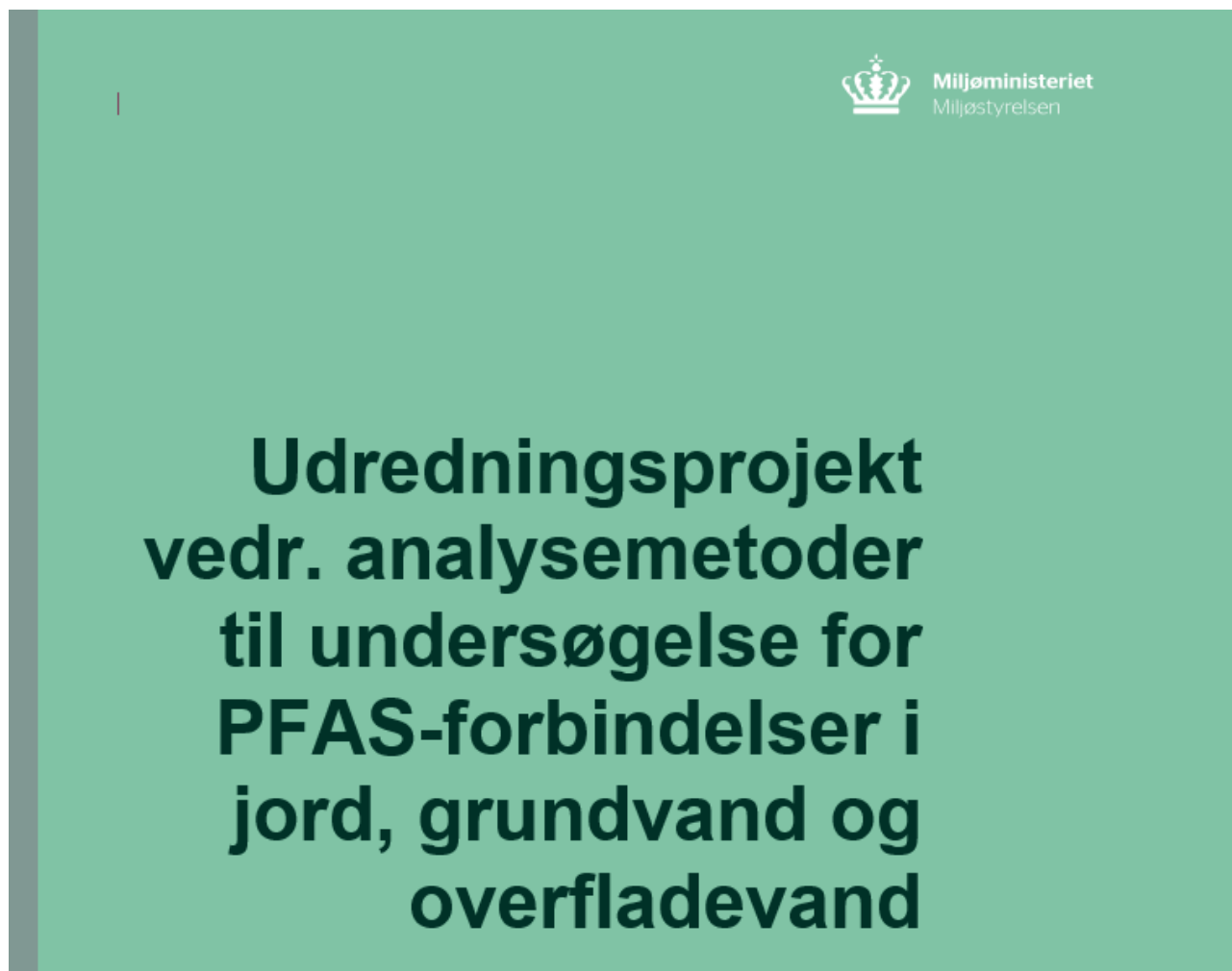


Brandskole

Metode	Target Metoden	TOP	AOF/EOF	HRMS (Non-target)
Fordele	<ul style="list-style-type: none"> • Meget udbredt og anvendt • Hurtige svartider • Standardiseret • Akkrediteret • Lave detektionsgrænser • Lav pris 	<ul style="list-style-type: none"> • Giver information om precursorer i prøven • Identifikation og mængde af dead-end PFAS som potentielt kan blive dannet • Mellem prisleje 	<ul style="list-style-type: none"> • Samlet sum for organisk fluorid • Indikation af det teoretiske maksimale indhold af PFAS i en prøve • AOF akkrediteret • Lav pris 	<ul style="list-style-type: none"> • Bred screening for et stort antal PFAS-forbindelser • Mulighed for retrospektive analyser • Mulighed for karakterisering til brug for f.eks. kildesporing
Ulemper	<ul style="list-style-type: none"> • Påviser kun de PFAS-forbindelser, der analyseres for 	<ul style="list-style-type: none"> • Som ved Target analysen påvises kun de PFAS-forbindelser der analyseres for • Forhøjede detektionsgrænser og øget analyseusikkerhed kan forekomme • Generelt ikke akkrediteret 	<ul style="list-style-type: none"> • Høj detektionsgrænse • Medtager alt organisk fluorid inkl. organisk fluorid, der ikke er relateret til PFAS-forbindelser • EOF er ikke standardiseret og dermed heller ikke akkrediteret 	<ul style="list-style-type: none"> • Kun kvalitativ bestemmelse. • Kvantificering kun ved adgang til referencestoffer • Dækker ikke alle PFAS-forbindelser • Ikke akkrediteret • Højere pris

1. Udvidelse af target-analysepakker
2. EU's reviderede drikkevandsdirektiv
 - Krav til analyse for "Sum of PFAS"
 - Krav til analyse for "PFAS total"
2. PIGE (Proton Induced Gamma Emission)
3. NMR (Nuclear Magnetic Resonans)
4. Ultra-kortkædede PFAS forbindelse ($C_1 - C_3$)
 - TFA, TFMS, PFEtS, PFPrA og PFPrS

1. En del forskellige metoder til rådighed – hver med fordele og ulemper
2. Der findes ikke én universel metode med alle svar
3. Behov for at tage en eller flere metoder i brug afhængig af den enkelte sag
4. Start med target metoder evt. kombineret med AOF/EOF
5. TOP: ved behov for "fremtidssikring" af konklusion + ved divergens mellem target og gruppemetoder
6. Udvidede target analysepakker primært ved divergens mellem target og gruppemetoder
7. NTS: ved behov for "fremtidssikring" + kildesporing
8. Vær opmærksom på analyseusikkerheder ved vurdering af resultater
9. Flere nye metoder på vej – mulighed for f.eks. kildesporing
10. Vær opmærksom på analyse for ultrakortkædede forbindelser



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

**Udredningsprojekt
vedr. analysemetoder
til undersøgelse for
PFAS-forbindelser i
jord, grundvand og
overfladevand**



[Link:](#)