



AANVRAAG PRENORMATIEF ONDERZOEK

Toelage aanvraag 2016

Bepaling van perfluorverbindingen in textielmaterialen

INHOUDSTABEL

IDENTIFICATIE	4
Naam en adres van de aanvrager	4
Naam van de coördinator en de contactpersoon	4
Titel van het onderzoeksproject	4
Duur van het onderzoek	4
Coördinaten van de partner(s) van het onderzoek	4
SAMENVATTING VAN HET PROJECT	5
DOELSTELLING EN STATE-OF-THE ART	7
Algemene doelstellingen van het project	7
State-of-the art	7
Perfluorverbindingen	7
Methodes	10
PRENORMATIEF KARAKTER VAN HET PROJECT	12
Normatieve doelstelling van het project	12
Strategie voor de normatieve valorisatie van het project	12
Tabel van de bevoegde technische comités	13
ECONOMISCHE CONTEXT	14
Bevoegde sectoren	14
Cijfers en economische informatie betreffende de bevoegde sectoren	14
Belang van de KMO-bedrijven in deze sectoren	15
Economische motivering van het project	15
Economische valorisatie van het project	16
Globale valorisatie	16
Valorisatie bij de KMO	17
Innovatiepotentieel	17
Bijdrage tot duurzame ontwikkeling	17

SAMENVATTING VAN DE VORIGE BIËNNALE	19
Doelstellingen van de vorige biënnale	19
SAMENVATTING VAN DE VORIGE BIENNALE	19
ONDERZOEKSPROGRAMMA	20
Taak 1 – Literatuurstudie en analyse van bestaande normen	20
Taak 2 – Uitwerken van een algemene analytische testmethode	21
Deeltaak 2.1. – Bepaling van de perfluorverbindingen met behulp van LC/MS/MS	24
Deeltaak 2.2. – Bepaling van de perfluorverbindingen met behulp van GC/MS/MS	25
Deeltaak 2.3. – Bepaling van het totale fluorgehalte in textielmaterialen	26
Taak 3 – Optimaliseren van extractiemethodes	27
Taak 4 – Ontwikkeling en optimaliseren van opzuiveringsmethodes	28
Taak 5 – Evalueren globale meetprocedure voor een aantal (semi)industriële teststalen	29
Taak 6 - Interlaboratoriumtesten – Vergelijkbaarheid	30
Taak 7 – Projectmanagement en informatieoverdracht	Error! Bookmark not defined.
ONDERZOEKSPLOEG	32
Samenstelling van de ploeg	32
Taakverdeling	32
Bezetting van de ploeg	33
GEDETAILLEERD BUDGET	34
Budget van CENTEXBEL	34
BIJLAGEN	35

Toelageaanvraag 2015

IDENTIFICATIE

Naam en adres van de aanvrager

CENTEXBEL - CTB

Montoyerstraat 24 bus 2

1000 BRUSSEL

Tel:

Fax:

Naam van de coördinator en de contactpersoon

Coördinator:

Contactpersoon:

Titel van het onderzoeksproject

Bepaling van perfluorverbindingen in textielmaterialen

Duur van het onderzoek

Startdatum: 01/10/2016

Einddatum: 30/09/2018

Nieuw project ☒

Herindiening van een project ☐

Vervolgproject ☐

Coördinaten van de partner(s) van het onderzoek

Niet van toepassing

SAMENVATTING VAN HET PROJECT

Water- en olie-afstoting is een veelgevraagde toepassing door de Belgische textielindustrie. Deze eigenschappen zijn vereist in beschermkledij, interieurtextiel en technisch textiel. Deze eigenschappen zorgen immers voor een gemakkelijk(er) onderhoud voor de consument (en een reductie van wasmiddelen en dus minder impact op het milieu) en zorgen tevens dat outdoor toepassingen voor textiel haalbaar zijn.

Water- en olieafstotende finishes voor textiel en leder zijn momenteel gebaseerd op fluorcarbons (FC's). Milieuproblemen geassocieerd met FC's leidden tot strengere wetgeving en de druk van milieu organisaties. Voornamelijk C8 FC's zijn een grote zorg omwille van toxiciteit, vermoedelijke carcinogeniteit, persistentie en bioaccumulatie van derivaatproducten perfluorooctaanzuur (PFOA) en perfluorooctylsulfonaat (PFOS). Dit resulteerde ook in initiatieven zoals Zero Discharge of Hazardous Chemicals (ZDHC) met o.a. als doel geen FC's in 2020. In de komende periode zullen water- en olieafstotende producten fluorcarbon vrij moeten zijn. Er zijn een aantal alternatieven voor waterafstoting vandaag op de markt, maar die voldoen niet aan de hoge kwaliteitseisen voor olieafstoting.

Het doel van dit prenormatief onderzoek is een analytische testmethode op punt stellen voor de bepaling van perfluorverbindingen met inbegrip van de vereiste extractie- en opzuiveringsmethode. De verscheidenheid aan methodes, vermeld in verschillende applicaties met diverse toestellen en technieken (GC/MS en LC/MS), bemoeilijkt de heldere kijk op een algemene analysemethode voor een brede waaier aan perfluorverbindingen in textielmaterialen. Het beoogde doel is tot een eenvoudige, maar efficiënte staalvoorbereiding (extractie- en opzuiveringsmethode) te komen en die te koppelen met een GC/MS/MS en/of LC/MS/MS analyse die toelaat voor textieltoepassingen de actieve geperfluoreerde stoffen te bepalen in een zo breed mogelijk concentratiebereik.

Het is de bedoeling in het kader van dit prenormatief onderzoek actief deel te nemen aan de ontwikkeling van een testmethode voor de bepaling van perfluorverbindingen en de resultaten van het project binnen CEN/TC 248 WG 26 EC *restricted substances* te verspreiden en zo bij te dragen tot de ontwikkeling van een internationale standaard.

Dit project richt zich naar de textielindustrie, voor België een belangrijke sector die in beduidende mate bijdraagt tot de economische welvaart van de regio. De doelgroep zijn textielbedrijven die in aanraking komen met water- en olieafstotend (met het oog op vlekwerendheid) textiel: (beschermende) kleding, interieur (tapijt, tafellinnen, wandbekleding, ...) en technisch textiel. Binnen deze toepassingen is het water- en olieafstotend karakter vaak gewenst of zelfs vereist. De doelgroep bestaat uit meer dan 85% uit kleine (<50 werknemers) ondernemingen.

Vlaamse textielbedrijven verwerken ook aangekochte weefsels en garens. In veel gevallen (voornamelijk bij import van buiten de EU) ontbreekt informatie over de gebruikte chemicaliën en de hoeveelheid aanwezig op het textiel. Vaak komen deze chemicaliën vrij in de Vlaamse textielbedrijven bij de verdere procesvoering (bv. wassen van de weefsels en garens) en bij de consument (bij wassen) en ontstaan aldus emissies naar het water. Door het correct kunnen detecteren en differentiëren van verboden/gelimiteerde alsook toegestane perfluorverbindingen zullen bedrijven kunnen aantonen dat ze alternatieve producten inzetten en de duurzaamheid ervan bewijzen. Op die manier blijft België sterk staan wat betreft de productie (en uitvoer) van textielmaterialen met water- en olieafstotende eigenschappen.

Door functionaliseren van textiel (vb. via finishing en coating) wordt de waarde van het textielproduct verhoogd en dus economische meerwaarde gecreëerd. Voor de meeste Belgische productiebedrijven die hun economische sterkte in het verleden vooral aan flexibiliteit en productiviteit te danken hadden, moet het

ontwikkelen en verder verfijnen van duurzame en kwalitatieve water- en olieafstotende textielproducten nieuwe opportuniteiten bieden. Dit kan echter alleen als een goede meetmethode hen daarbij kan helpen.

Als de bedrijven erin slagen om een alternatief product in te zetten dat de emissies via afvalwater en lucht vermijdt, kunnen de bedrijven heel wat kosten sparen naar o.a. stockeren, afvoeren en verwerken van het afval en de afvalwaters via een erkende verwerker. De kostenbesparing die hierdoor optreedt, kan gebruikt worden om de eventuele meerkost van de alternatieve water- en olieafstotende producten te bekostigen.

Het onderzoeksprogramma van dit dossier perfluorverbindingen is opgebouwd volgens volgende taken:

- Taak 1: analyse van bestaande normen en methodes
- Taak 2: uitwerken van een algemene analytische testmethode
- Taak 3: optimaliseren van extractiemethodes in textielmaterialen
- Taak 4: ontwikkeling en optimaliseren van een opzuiveringsmethode na extractie van perfluorverbindingen uit textielmaterialen
- Taak 5: evalueren van de globale meetprocedure voor een aantal (semi-)industriële teststalen
- Taak 6: interlaboratoriumtesten – vergelijkbaarheid

Dit prenormatief onderzoeks dossier stelt zich tot doel een meetprocedure op punt te stellen die een maximale garantie biedt om zoveel mogelijk verschillende types perfluorverbindingen op een kwalitatieve en kwantitatieve manier te bepalen in een zo breed mogelijk concentratiebereik. Door zorg te besteden aan elke schakel (staalvoorbereiding en meettechniek) van de analyse wordt een belangrijke meerwaarde gecreëerd voor de (textiel-)sector.

DOELSTELLING EN STATE-OF-THE ART

Algemene doelstellingen van het project

De algemene doelstellingen kunnen als volgt worden gedefinieerd:

- Analyse van gekende normen en methodes voor de bepaling van perfluorverbindingen in verschillende materialen,
- Uitwerken van een textielgeschikte extractiemethode voor de bepaling van perfluorverbindingen,
- Uitwerken van een opzuiveringsmethode van het extract,
- Uitwerken van een analytische testmethode voor de bepaling van perfluorverbindingen in een opgezuiverd textielextract.

Deze data kunnen daarna aangewend worden voor de ontwikkeling van een nieuwe, Europese standaard voor de bepaling van een selectie aan perfluorverbindingen in textiel.

State-of-the art

Perfluorverbindingen

Water en olie afstoting is een veelgevraagde toepassing door de Belgische textiel industrie. Deze eigenschappen zijn vereist in bijna alle subsectoren van deze industrie zoals beschermkledij, interieur textiel en technisch textiel. Water- en vuilafstotende eigenschappen zijn zeer belangrijk voor diverse textielproducten. Deze eigenschappen zorgen immers voor een gemakkelijk(er) onderhoud voor de consument (en een reductie van wasmiddelen en dus minder impact op het milieu) en zorgen tevens dat outdoor toepassingen voor textiel haalbaar zijn.

Duurzame water- en olieafstotende finishes voor textiel en leder zijn momenteel gebaseerd op fluorcarbons (FC's). Milieuproblemen geassocieerd met FC's leidden tot strengere wetgeving. De keuze en beschikbaarheid van FC's als water- en olieafstotende producten wordt meer en meer beperkt in Europa omwille van REACH en de druk van milieu organisaties. Voornamelijk C8 FC's zijn een grote zorg omwille van toxiciteit, vermoedelijke carcinogeniteit, persistentie en bioaccumulatie van derivaatproducten perfluor octaanzuur (PFOA) en perfluor octylsulfonaat (PFOS). Dit resulteerde ook in initiatieven zoals Zero Discharge of Hazardous Chemicals (ZDHC) met o.a. als doel geen FC's in 2020. In de komende periode zullen water- en olieafstotende producten voor kledij, indoor en outdoor textiel, technisch textiel,... fluorcarbon vrij moeten zijn. Er zijn een aantal alternatieven voor waterafstoting vandaag op de markt, maar die voldoen niet aan de hoge kwaliteitseisen meer bepaald olieafstoting.

De verkoop en het gebruik van PFOS is gelimiteerd sinds 2006 (EU Richtlijn 2006/122/EC) en 2008 (Hazardous Substances Regulation and Chemical Prohibition Regulation). PFOS werd opgenomen in de lijst van stoffen waarvoor beperkingen gelden door het Verdrag van Stockholm¹.

PFOA staat op de SVHC lijst van REACH: verplichting tot communicatie in Europa als PFOA > 0.1% (g/g) in het eindproduct. Duitsland en Noorwegen stelden een beperking voor op PFOA, de zouten en PFOA gerelateerde

¹ The Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) is a global treaty to protect human health and the environment from highly dangerous, long-lasting chemicals by restricting and ultimately eliminating their production, use, trade, release and storage. (engl. Persistent organic pollutants, POPs), [www.pops.int/http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx](http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx)

stoffen, in concentraties gelijk aan of groter dan 2 ppb. De voorgestelde beperking geldt ook op artikelen die deze stoffen bevatten². Volgende op de publieke consultatie hebben het Comité voor risico beoordeling en sociaal-economische analyse voorgesteld om de maximumconcentraties voor PFOA te verhogen naar 25 ppb en voor PFOA gerelateerde stoffen naar 1000 ppb.

Functionele hydrofobe additieven zijn verkrijgbaar met inbegrip van was, fluorcarbons, siliconen en dendrimeren van vertakte hydrofobe polymeren. Op de fluorcarbons na bieden al deze producten echter geen olie afstoting.

Beschikbare afstotende technologieën omvatten^{3,4}:

- **Fluorcarbons** zijn nog altijd de state of the art omwille van hun extreem lage oppervlaktespanning (10-20 mN/m), toch bestaat er grote ongerustheid betreft toxiciteit, persistentie en bioaccumulatie. Fluorcarbons zijn de meest efficiënte water-, olie- en vuilafstotende producten. Wetgeving en de toenemende druk van milieugroeperingen beperkt en verbiedt het gebruik van fluorcarbons.
- **Perfluoropolyether** producten worden gekenmerkt door een tweeledig actiemechanisme: afstoting en release ("vrijlating"). In vergelijking met de fluorcarbons hebben deze producten een lagere afstoting. Perfluoropolyethers zijn niet toxisch, maar zijn biologisch inert.
- **Siliconen** hebben een lage oppervlaktespanning (24-30 mN/m). In beschouwing genomen dat de oppervlaktespanning van vet- of olie gebaseerde producten 20-35 mN/m is, zijn silicone producten goede kandidaten voor olie afstoting en om fluorcarbons te vervangen. Echter in de praktijk bieden de huidige silicone finishes geen olie afstoting. Silicone gebaseerde coatings/finishes hebben een vettig aanvoelen of slip aan het oppervlak en ze zijn gevoelig voor aanvuilen met droog vuil wat een negatieve invloed heeft op mogelijke textieltoepassingen.
- **Solgel** producten kennen verschillende toepassingen afhankelijk van de functionalisatie van de solgel afgeleide producten. Solgel producten zijn vaak nanopartikels van metaal oxiden die kunnen gemodificeerd worden met lange koolwaterstofketens om hydrofobiciteit te creëren. Integratie van fluor in solgel resulteert in goede water- en olie-afstoting.
- **Nanotechnologie** voor afstoting is gebaseerd op biomimetica. Het is ook gekend als het Lotus effect, verwijzend naar de zelfreinigende eigenschappen als een gevolg van zeer hoge water afstoting (superhydrofobiciteit) zoals de Lotus bloem vertoont. Nanopartikels zijn op een (textiel) oppervlak zeer dicht bij elkaar, wat vermijdt dat vuil en water zich aan het oppervlak kunnen hechten. Vuil wordt opgenomen door waterdruppels als gevolg van de micro- en nanostructuur van het oppervlak resulterend in zelfreinigende oppervlakken. Deze technologie wordt gebruikt als fluorvrije alternatief voor water afstotende producten. Vermits geen olie-afstoting bekomen wordt zijn deze producten voornamelijk toepasbaar voor buitenhuistextiel en architecturaal textiel. Bovendien (en in tegenstelling tot de Lotus bloem) zijn de oppervlakken gevoelig voor abrasie en mechanische schade.
- **Dendriemeer** gebaseerde afstotende chemie is een relatief nieuw domein; dendrimeren zijn zeer vertakte stervormige macromoleculen met nanometerschaal dimensies. Dendrimeren worden gedefinieerd door drie bestanddelen: een centrale kern, een inwendige dendritische structuur (de vertakkingen), en een uitwendig oppervlak met functionele groepen.
- **Vetzuur gebaseerde** technologie omvat paraffine was of melamine resins gemodificeerd met vetzuren. Producten gebaseerd op deze technologie zijn commercieel beschikbaar en worden voornamelijk toegepast in outdoor kledij. Deze technologie verzekert duurzame water afstoting, maar geen olie afstoting vermits

² <http://echa.europa.eu/documents/10162/3b6926a2-64cb-4849-b9be-c226b56ae7fe>

³ Ganesh V.A.; Raut H.K.; Nair A.S. and Ramakrishna S.; "A review on self-cleaning coatings"; **J. Mater. Chem.**, 2011,**21**, 16304-16322; DOI: 10.1039/C1JM12523K

⁴ Latthe S.S., Gurav A.B., Maruti C.S., Vhatkar R.S.; "Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review"; *J. of Surf. Eng. Mat. & Adv. Techn.*; Vol.2 No.2 (2012)

vetzuren oleofiel zijn. Paraffine gebaseerde producten zullen de ontvlambaarheid verhogen, terwijl melamine gebaseerde gevoelig zijn voor abrasie.

Gezien de wijzigende regelgeving betreffende de tot op heden meest gebruikte technologie (o.b.v. C8 perfluortechnologie) die excellente performantie m.b.t. water- en olieafstotendheid vertoont en dit met een permanent karakter (~was- en abrasiebestendigheid) hebben de textielbedrijven nood aan alternatieve additieven/formuleringen die ecologisch verantwoord zijn. De textiel(veredelings)bedrijven die water- en/of olieafstotend textiel produceren of op de markt zetten moeten aan diverse uitdagingen voldoen:

- **REACH** (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) wetgeving

PFOA is geclassificeerd als een component van zeer grote zorg⁵ omdat het CMR (kankerverwekkend, mutageen of reprotoxisch) is en PBT (persistent, bio accumulatief en toxisch) eigenschappen heeft⁶ en is op de SVHC lijst geplaatst (zie hierboven). In USA heeft EPA⁷ PFOS onderzocht omwille van de persistentie in het milieu, sinds het gevonden is in zowel het milieu als in het bloed van de Amerikaanse bevolking waar het voor lange tijd aanwezig is en omdat het de ontwikkeling van proefdieren beïnvloed en andere negatieve effecten met zich meebrengt. Beperkingen voor het gebruik van PFOS en derivaten zijn vermeld in de EU Regulatorie 757/2010 over POP's (Persistente Organische Polluenten)⁸ voor chemische en textiel toepassingen (< 1 µg/m² gecoat materiaal).

- **OEKO-TEX®**

Het gebruik van perfluorooctaan sulfonaten (PFOS) en perfluorooctaan zuur (PFOA) is strikt geregeld in kader van OEKO-TEX® product certificatie sinds 2009. PFOA (inbegrip van derivaten) en PFOS limietwaarden zijn sinds april 2015 vastgelegd op: < 1µg/m² PFOA en < 1µg/m² PFOS⁹.

- **Detox campagne** (Greenpeace)¹⁰

Greenpeace voert campagne om de industrie aan te zetten geen gevaarlijke, persistente en hormoon-ontregelende chemicaliën in ons water te dumpen. De Detox-campagne daagt topmerken uit om samen te werken met hun leveranciers en alle gevaarlijke chemicaliën uit de hele toeleveringsketen, en uit de volledige levenscyclus van hun producten, te bannen^{11,12}. Deze prioritaire lijst bevat gevaarlijke chemicaliën zoals perfluorverbindingen: PFOA, PFOS maar ook fluortelomeer alcoholen zijn in de Detox campagne opgenomen, hoewel er voor de fluortelomeer alcoholen nog geen wetgeving of limietwaarden werden vastgelegd. Er wordt geen onderscheid gemaakt tussen perfluorpolyethers en kort en lange-keten fluorcarbons.

- **Zero Discharge of Hazardous Chemicals (ZDHC)**¹³

In 2011, is een groep van de grootste kledij- en schoenmerken en retailers een verbintenis aangegaan om te helpen de industrie te leiden naar een nul uitstoot van gevaarlijke chemicaliën tegen 2020. Het zet een nieuwe standaard van de milieuprestaties voor de wereldwijde kleding- en schoenindustrie. Het bevat specifieke verplichtingen en tijdschema's om dit gezamenlijke doel te realiseren. Vertrekkend van dit standpunt wil de groep het gebruik van langketenige perfluoralkyl zuren verbieden: alle materialen moeten <1 µg/m² PFOS en <1 µg/m² PFOA bevatten. Fluorvrije afstotende finishes of finishes gebaseerd op kortketenige perfluoralkyl groepen

⁵ <http://echa.europa.eu/documents/10162/5519a346-50f5-4db9-af4e-dd7c520435b4>

⁶ http://echa.europa.eu/documents/10162/14598345/support_document_pfoa_20130614_en.pdf

⁷ <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/>

⁸ <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:223:0029:0036:EN:PDF>

⁹ https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/test_criteria/limit_values/limit_values.html

¹⁰ <http://www.greenpeace.org/belgium/nl/wat-doen-we/giftige-stoffen/detox/>

¹¹ <http://www.greenpeace.org/belgium/nl/nieuws-blogs/nieuws/gif-voor-elk-weer/>

¹² <http://www.greenpeace.nl/2014/Nieuwsberichten/Toxics/Giftige-monstertjes-in-je-kinderkledingkast/>

¹³ <http://www.roadmaptozero.com/>

worden aanbevolen. PFOS concentraties in alle chemische formuleringen zouden <2 ppm (0.0002%) en PFOA concentraties zouden <2 ppm (0.0002%)¹⁴ moeten zijn.

Methodes

Perfluorverbindingen worden in heel wat toepassingen gebruikt en dit omwille van hun water- en vuilafstotende eigenschappen. Het heeft echter een hele tijd geduurd vooraleer er een algemene bewustwording van de mogelijke gezondheidsrisico's en ecologische gevaren is gekomen. De afgelopen decennia is er mede daardoor wetenschappelijk werk beschikbaar om een aantal producten op te sporen. Hiervoor worden zowel GC/MS als LC/MS gebruikt.

In de literatuur zijn er applicatienota's/posters beschikbaar van Agilent, Waters, Phenomenex ..., vooral voor standaardanalyses van perfluoralkylzuren. Deze applicatienota's handelen vaak niet over textiel als staalmateriaal, maar de voorgestelde analytische methodes zijn hier zeker ook op toepasbaar. Deze methodes zullen verder in de taken als leidraad gebruikt worden voor het op punt stellen van een meer algemeen geldende methode.

Een screening van de EN- en ISO-normen leert dat er momenteel niet veel actieve standaarden beschikbaar zijn.

CEN/TC 382	CEN/TS 15968:2010	Determination of extractable perfluorooctanesulphonate (PFOS) in coated and impregnated solid articles, liquids and fire fighting foams - Method for sampling, extraction and analysis by LC-qMS or LC-tandem/MS
CEN/TC 249	EN 16296:2012	Imperfections in thermoplastics welded joints - Quality levels
ISO/TC 147	ISO 25101:2009	Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) -- Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry

Voor een groot aantal perfluorverbindingen zal LC/MS/MS zeker de eerste keuze van analysemethode zijn. Met de LC/MS/MS techniek komen methodes op LC beschikbaar met zeer lage detectielimieten. Detectielimieten van 0,1 ng/ml zijn met de huidige, gevoelige instrumenten zeker geen uitzondering meer. Gezien het belang dat momenteel gehecht wordt aan het detecteren en kwantitatief bepalen van bv. PFOA (nieuwe Europese richtlijn in voorbereiding) in producten is een zeer lage LOD en LOQ een must.

De LC/MS techniek heeft als voordeel dat een zachtere ionisatietechniek wordt gebruikt die hoofdzakelijk het moleculaire ion (positief of negatief) weerhoudt. Het fragmenteren van dit molecuulair ion maakt dat de concentratie ervan groter is dan bij fragmentatie in GC/MS waar het precursorion vaak maar een fractie is van de totale concentratie van de actieve stof. Bovendien kunnen met deze techniek ook verbindingen worden geanalyseerd die geen vluchtige organische componenten zijn en bijgevolg moeilijk verdampen. Een voorwaarde is wel dat een geschikt solvent wordt gevonden waarin de producten oplossen. Oplosmiddelen die standaard gebruikt worden in vloeistofchromatografie zijn water, methanol, acetonitril en isopropanol. Aan het water kunnen buffers in een concentratie tot 20 mM worden toegevoegd. Voor LC/MS dienen hiervoor speciale buffers te worden gebruikt die mee vervluchtigen in de ionenbron. Fosfaat, de referentiebuffer in HPLC, kan daardoor niet gebruikt worden. Veelal worden mierenzuur, ammoniumacetaat en ammoniumbicarbonaat als alternatieven gebruikt. Deze buffers overspannen een groot deel van het pH gebied.

¹⁴ <http://www.roadmaptozero.com/programme-documents.php>

Voor PFOS/PFOA en een aantal homologe stoffen is er een methode beschikbaar die verspreid wordt door Oeko-Tex®. Ook in de literatuur zijn al een aantal publicaties voorhanden waarin LC/MS methodes beschreven staan voor de bepaling van een deel van de PFAC/PFAS (perfluoralkylzuren/perfluoralkylsulfonaten) bv. in water, bodem of slib (emis.vito.be). Deze methodes kunnen gebruikt worden als leidraad voor een globale, algemeen geldende meetprocedure.

Naast de perfluoralkylzuren en sulfonaten zijn er ook de verschillende fluortelomeerstructuren. Deze zijn nog niet sterk doorgedrongen tot actuele commerciële methodes. Bij het textiellabel Oeko-Tex® worden ze momenteel nog niet opgenomen in de meetreeksen. Het Bluesign® label neemt de telomeeralcoholen en telomeeracrylaat wel al op in zijn *restricted substance list* van 2015. De methodes van dit label zijn echter niet publiekelijk beschikbaar. In de Detox-campagne van Greenpeace wordt er gescreend op de aanwezigheid van fluortelomeeralcoholen. In de literatuur zelf zijn er al publicaties voorhanden voor een aantal van deze fluortelomeerstructuren, bv. EXAMINATION OF ANALYTICAL METHOD FOR FLUOROTELOMER COMPOUNDS IN AMBIENT AIR van Takemine S, Matsumura C, Suzuki M, Okada Y, Yoshida M, Tsurukwa M, Nakano T. Hyogo in het tijdschrift *Organohalogen Compounds* uit 2009.

De voortschrijdende wijzigingen in de SVHC¹⁵ lijst, met recent de toevoeging van perfluornonaanzuur (en zijn zouten) in juni 2015, maakt dat in de toekomst wellicht nog wijzigingen mogelijk zijn. Op het ogenblik dat een chemische stof aan de lijst wordt toegevoegd, treedt de EU REACH wetgeving in werking die onmiddellijk een aantal verplichtingen oplegt aan producenten en invoerders. Op basis van artikel 33(1) van de REACH wetgeving worden de producenten en invoerders van producten verplicht de consument te informeren over de aanwezigheid van deze SVHC stoffen in hun producten met meer dan 0,1 massaprocent.

De verscheidenheid aan methodes, vermeld in verschillende applicaties met diverse toestellen en technieken (GC/MS en LC/MS), bemoeilijkt de heldere kijk op een algemene analysemethode voor een brede waaier aan perfluorverbindingen in textielmaterialen.

Deze onderzoekstudie wil een extractie maken van de beste analysemethodes momenteel beschikbaar, aangevuld met eigen onderzoeks-inzichten en ideeën en dit toegepast op een selectie van poly- en perfluorverbindingen die momenteel gebruikt worden om textielmaterialen water- en vuilafstotend te maken. Het beoogde doel is tot een eenvoudige, maar efficiënte staalvoorbereiding (extractie- en opzuiveringsmethode) te komen en die te koppelen met een GC/MS/MS en/of LC/MS/MS analyse die toelaat voor textieltoepassingen de actieve geperfluoreerde stoffen te bepalen in een zo breed mogelijk concentratiebereik.

¹⁵ The European Chemical Agency (ECHA) has current and future substances identified as Substances of Very High Concern (SVHC)

PRENORMATIEF KARAKTER VAN HET PROJECT

Normatieve doelstelling van het project

Deze onderzoekstudie wil de verkregen informatie en resultaten gebruiken voor het opstellen van een Europese standaard voor de bepaling van perfluorverbindingen in textielmaterialen. Op dit moment is er geen internationale norm beschikbaar voor de bepaling van deze componenten in textielmaterialen. Er is daarom een *working draft* ingediend in de CEN/TC248/WG26

Het is de bedoeling via dit prenormatief onderzoek actief deel te nemen aan de ontwikkeling van een testmethode voor de bepaling van perfluorverbindingen en de resultaten van het project binnen CEN/TC 248 WG 26 EC *restricted substances* te verspreiden en zo bij te dragen tot de ontwikkeling van een internationale standaard.

Strategie voor de normatieve valorisatie van het project

Centexbel volgt sinds heel wat jaren het werk van CEN/TC 248 en ISO/TC 38 op, door deelname aan de plenaire vergaderingen en door actieve betrokkenheid bij een aantal werkgroepen, zowel door het aanduiden van experts als door het opnemen van het voorzitterschap en/of het secretariaat van de betrokken werkgroepen. Centexbel is trouwens sectoraal operator voor het domein textiel, waartoe beide hoger genoemde commissies behoren.

De projectleider neemt, via het NBN, deel aan de vergaderingen van de werkgroep CEN/TC 248 WG 26 EC *restricted substances* en kan door deelname aan de vergaderingen en het becommentariëren van documenten een actieve rol spelen bij het tot stand komen van een testnorm voor de bepaling van PFOA. Dit biedt o.i. een uiterst geschikt forum voor het valoriseren van de resultaten van het project.

Tabel van de bevoegde technische comités

Nr. TC	Titel TC	Deelname	Vertegenwoordiging van het centrum	Link met het project
CEN/TC 248	<i>Textiles and textile products</i>	Actieve rol in TC als leider Belgische delegatie		Verslaggeving over project
CEN/TC 248 WG 26	<i>Textiles -Test methods for analysis of EC restricted substances</i>	Actieve rol in WG		De resultaten van dit project kunnen onmiddellijk gebruikt worden bij het tot stand komen van een norm.

ECONOMISCHE CONTEXT

Bevoegde sectoren

Dit project richt zich naar de textielindustrie, voor België een belangrijke sector die in beduidende mate bijdraagt tot de economische welvaart van de regio. De reële doelgroep zijn de textielbedrijven die in aanraking komen met water- en olieafstotend (met het oog op vlekwerendheid) textiel. Deze groep bestaat uit **producenten van de formuleringen en de veredelaars die deze formuleringen aanbrengen op textiel**. Deze bedrijven situeren zich in verschillende subsectoren van textiel: (beschermende) kleding, interieur (tapijt, tafellinnen, wandbekleding, ...) en technisch textiel. Binnen deze sectoren is het water- en olieafstotend karakter vaak gewenst of zelfs vereist.

Cijfers en economische informatie betreffende de bevoegde sectoren

In 2014 kon de textielindustrie terug aanknopen met groei. De textielomzet steeg met 4,4 % t.o.v. 2013. De omzettoename kwam vooral van de tapijtindustrie en het technisch textiel, de twee grootste productsegmenten. De textielveredeling, een kleine gespecialiseerde groep, kende ook een beperkte omzetstijging, terwijl alle andere productgroepen een daling kenden. In 2014 vertegenwoordigde de Belgische textielsector een zakencijfer van ca. 6 miljard euro en een tewerkstelling van ca. 20.000 jobs. De sector telt 679 bedrijven met meer dan 85% KO's (<50 werknemers)¹⁶.

Tabel 1: Algemene kerncijfers van de Belgische textielsector (gegevens 2014)¹⁶

Parameter	Kwantitatief
Omzet	5,7 miljard €
Exportaandeel	75 %
Handelssaldo	surplus 2,6 miljard €
Investerings	148,7 miljoen €
toegevoegde waarde	1 miljard € (werkelijke prijzen)
Tewerkstelling	20.163 werknemers
Ondernemingen	679 bedrijfsvestigingen
K(M)O-aandeel (<50 werknemers)	85,9%
netto-rendabiliteit van het eigen vermogen	4,1%

Dit project richt zich in eerste instantie naar de veredelingssector, zowel finishing als coatingbedrijven; een 50-tal bedrijven met meer dan 2000 werknemers (zie Tabel 2). Deze bedrijven werken doorgaans voor de lokale markt. Vandaar dat daarnaast talrijke andere Vlaamse subsectoren binnen de textielindustrie geïsoleerd worden met dit project: (beschermende) kleding, interieur (tapijt, tafellinnen, wandbekleding, ...) en technisch textiel. Binnen deze sectoren is het water- en olieafstotend (~vlekwerend) karakter vaak gewenst of zelfs vereist (denk maar aan brandweerkledij). De kledingsector bestaat uit 260 bedrijven die ca. 14 000 personen tewerkstellen.¹⁷ Interieurtextiel is nog steeds de grootste subsector zowel wat betreft het aantal bedrijven (170) als het aantal

¹⁶ <http://www.fedustria.be/cijfers/kerncijfers>

¹⁷ cijfers Creamoda (Belgian Fashion)- <http://www.creamoda.be/NL/sectorinfo/cijfers>

werknemers (10 000). Technisch textiel wordt geproduceerd door 130 bedrijven die 7600 werknemers tewerkstellen. Het aandeel KMO's in de textielsector ligt boven de 80%.

Tabel 2: Kerngegevens voor 2014¹⁶ (kledij 2013¹⁷)

	Veredeling ¹⁸	Kledij (incl. confectie) ¹⁷	Interieur ¹⁸	Technisch textiel ¹⁸
Aantal bedrijven (*)	47	260	170	130
Aantal werknemers	2 150	14 000	10 000	7 600
Omzet (in miljoen euro)	95	3 100	2 080	2 200
Exportquote	20%	65-70%	94%	70%
Evolutie van de activiteit in 2014 (in volume)	+1%	n.a.	+2%	+8%
Aandeel in toegevoegde waarde van textiel	4%	2,5%	42%	40%

(*) alleen bedrijven met 10 of meer werknemers, groepen worden als 1 bedrijf weergegeven

Belang van de KMO-bedrijven in deze sectoren

De bedrijven uit de doelgroep zijn **hoofdzakelijk kleine (<50 werknemers) ondernemingen, nl. 85,9 %**.

Economische motivering van het project

Water- en vuilafstotende eigenschappen zijn belangrijk voor diverse textielproducten.

- Binnen technisch textiel hebben 4 van de 8 subgroepen toepassingen die met water- en olieafstoting te maken hebben (nl. buildtech, mobiltech, sporttech en gedeeltelijk packtech).
- Water- en olieafstotend textiel is tevens belangrijk in de kledingsector met het oog op vlekafstoting of waterdichtheid.
- Ook in de sector interieurtextiel (meubelstof, tapijt, tafellinnen, ...) zijn water- en/of olieafstotende toepassingen (~vlekwerendheid) een belangrijke eigenschap.
- Voor de veredelingsbedrijven gaan we er vanuit dat ongeveer 90% (~45 bedrijven) van hen water- en/of olieafstotende behandelingen uitvoert.
- In België produceert een 5 à 10-tal bedrijven chemicaliën of formuleringen voor het realiseren van water- en olieafstotende eigenschappen in textiel.

Vlaamse textielbedrijven verwerken ook aangekochte weefsels en garens. In veel gevallen (voornamelijk bij import van buiten de EU) ontbreekt informatie over de gebruikte chemicaliën bij de vervaardiging van deze weefsels en garens, en de hoeveelheid ervan die aanwezig is op de weefsels en garens. Vaak komen deze chemicaliën vrij in de Vlaamse textielbedrijven bij de verdere procesvoering (bv. wassen van de weefsels en garens) alsook bij de consument (bij wassen) en ontstaan aldus emissies naar het water.

Door het correct kunnen detecteren en differentiëren van verboden/gelimiteerde alsook toegestane perfluorverbindingen zullen bedrijven die alternatieve producten inzetten dit kunnen aantonen en hen toelaten de duurzaamheid van producten te bewijzen. Op die manier blijft België sterk staan wat betreft de productie (en uitvoer) van textielmaterialen met water- en olieafstotende eigenschappen.

¹⁸ cijfers Fedustria - <http://www.fedustria.be/textielindustrie/textielveredeling>

Economische meerwaarde wordt gecreëerd door het verhogen van de waarde van textielproducten (vb. functionaliseren via finishing en coating) en het verlagen van de ecologische voetafdruk. Voor de meeste Belgische productiebedrijven die hun economische sterkte in het verleden vooral aan flexibiliteit en productiviteit te danken hadden, moet het ontwikkelen en verder verfijnen van duurzame en kwalitatieve water- en olieafstotende textielproducten nieuwe opportuniteiten bieden. Dit kan echter alleen als een goede meetmethode hen daarbij kan helpen.

Gezien de wijzigende regelgeving betreffende de tot op heden meest gebruikte technologie (o.b.v. C8 perfluortechnologie) die excellente performantie m.b.t. water- en olieafstotendheid vertoont en dit met een permanent karakter (~was- en abrasiebestendigheid) hebben de textielbedrijven nood aan alternatieve additieven en formuleringen die ecologisch verantwoord zijn. De olieafstotende eigenschappen (die typisch door fluorhoudende verbindingen wordt gerealiseerd) zorgen voor een gemakkelijk(er) onderhoud voor de consument, een reductie van wasmiddelen en dus minder impact op het milieu en zorgen tevens dat outdoor toepassingen voor textiel haalbaar zijn.

Algemeen kan worden gesteld dat het project bij de Belgische (KMO) veredelaars en producenten van indoor en outdoor textiel zal leiden behoud van de tewerkstelling en omzet.

Economische valorisatie van het project

Om een optimale valorisatie van de resultaten te verkrijgen wordt een **permanente interactie met de betrokken bedrijven** voorzien:

Globale valorisatie

- Door het samenstellen van een projectconsortium, bestaande uit bedrijven die nauw betrokken zijn bij de perfluorproblematiek, zal kennis worden overgedragen via periodieke informatiesessies (min. 2 per jaar). Deze bedrijven zullen als eerste inzage hebben in alle bekomen resultaten en zullen als prioritaire valorisatiepartner worden beschouwd. Zowel producenten van formuleringen als veredelaars en coaters alsook de bedrijven van de subsectoren interieur, technisch textiel en kledij zullen worden uitgenodigd om te zetelen in het consortium.
- Door het informeren van bedrijven die niet deelnemen aan het projectconsortium via diverse lokale en regionale kanalen: website, nieuwsbrieven (Centexbel Info & FastForward) of via deelname aan congressen,... De resultaten zullen worden gepubliceerd in (inter)nationale vaktijdschriften (Unitex, Melliand).
- Via deelname van Centexbel aan de vergaderingen van de stuurgroep van Oeko-Tex®. Centexbel kan binnen deze stuurgroep een bepalende rol spelen in de verdere ontwikkeling van de methode voor het bepalen van perfluorverbindingen.
- Bovendien heeft Centexbel de intentie een Cornet projectvoorstel in te dienen in maart 2016 bij het VLAIO. De algemene doelstelling van het project is de bedrijven uit de doelgroep in staat te stellen een alternatief te vinden voor de huidig veelgebruikte C8 fluorcarbonen zowel in impregnatie als coatingtoepassingen. De doelstellingen van dat project zijn: het in kaart brengen van de belangrijkste alternatieven en hun inzetbaarheid binnen de textielsector, het zoeken van synergiën tussen productleveranciers en de textielsector, het upgraden van water-, olie- en vlekwerend textiel via de evaluatie van alternatieve systemen en het optimaal afstemmen op de textielsector, sensibilisering met betrekking tot de problematiek alsook rond de nieuwe wetgeving en de labelling (REACH, Oeko-Tex). Tussen beide projecten zal een sterke wisselwerking zijn waardoor aan de bedrijven een totaaloplossing aangeboden kan worden.

Valorisatie bij de KMO

Zoals hoger aangegeven zijn meer dan 85% van de doelgroepbedrijven kleine ondernemingen (KO; minder dan 50 werknemers). Deze bedrijven hebben een vlakke organisatiestructuur met een sterke klemtoon op productiviteit en kostenbeheersing. Slechts weinig textielondernemingen hebben een volledig uitgebouwde R&D-afdeling en labo's met de nodige testfaciliteiten. Al moet gezegd worden dat de grotere textielondernemingen hun O&O-activiteiten en labo's de laatste jaren duidelijk uitgebreid hebben.

Het belang voor de KMO's ligt dan ook in het feit dat ze in Centexbel een partner vinden die in staat is om de testen te realiseren en op deze manier beroep kunnen doen op een competentiecentrum dat hen toelaat om vernieuwende producten te ontwikkelen. De KMO's kunnen ook op ervaren personen rekenen om hen te vertegenwoordigen in normalisatiecomités.

De ontwikkeling van nieuwe producten in een technisch geavanceerde sector is een uitdagende taak voor KMO's die vaak niet over het benodigde menselijke kapitaal beschikken. Door de noodzaak aan certificatie van nieuwe producten en evaluatie van hun performantie en hun onschadelijkheid voor de menselijke gezondheid, hebben ze nood aan een partner op wetenschappelijk vlak.

Innovatiepotentieel

Gezien de C8 perfluortechnologie onder druk komt te staan is het noodzakelijk een geschikte meetmethode te hebben en een norm te voorzien die een ruim gamma aan perfluortechnologieën behandelt met het oog op differentiatie van toegestane en verboden/gelimiteerde componenten gerelateerd met de gebruikte technologie. Daarnaast is het ook nodig dat de norm toelaat een zo breed mogelijke waaier aan concentraties te bepalen. Het ontwikkelen van een meetmethode moet de bedrijven toelaten deze methode te gebruiken voor verbetering van bestaande of ontwikkeling van nieuwe producten wat zal bijdragen tot een duurzame groei van de Vlaamse textielsector, noodzakelijk om hun concurrentiepositie te versterken.

De huidige water- en olieafstotende producten zullen immers in de toekomst nog meer moeten beantwoorden aan richtlijnen en beperkingen om op de markt te kunnen worden neergezet. Nog heel wat textielbedrijven, maken nog steeds gebruik van de C8 technologie om aan de eisen van de toepassing en de markt te kunnen voldoen. Dit project kan dan ook leiden tot de ontwikkeling en het upgraden van water- en olieafstotend textiel met een aanvaardbare levensduur (permanentie) en kwaliteit voor de doelgroepbedrijven. Bedrijven kunnen nieuwe producten ontwikkelen die beantwoorden aan de REACH richtlijnen, Oeko-Tex[®] richtlijnen ...

Heel wat textielbedrijven produceren water- en olieafstotende textielproducten waarbij ze in de meeste gevallen gebruik maken van de C8 technologie. Als de bedrijven voor hun applicaties nieuwe water- en olieafstotende additieven willen inzetten die voldoen aan de regelgeving, de eco-labels en de technische vereisten voor de beoogde toepassing zullen zij hiertoe via dit project beroep kunnen doen op een geschikte meetmethode. Als deze methode vervolgens wordt vertaald naar een norm waaraan hun product voldoet, kunnen ze een grote voorsprong nemen ten overstaan van hun concurrenten.

Bijdrage tot duurzame ontwikkeling

Het ontwikkelen van **duurzame** textielmaterialen op basis van alternatieve (toegelaten) water- en olieafstotende additieven kan mogelijks leiden tot een duurder product. Opdat dit niet zou resulteren in een dalende verkoop en omzet voor de bedrijven moeten ze in staat zijn gebannen producten te detecteren om zich op die manier te differentiëren ten overstaan van ander producten van bedrijven die het niet zo nauw nemen met de regelgeving (of uit landen waar de regelgeving minder streng is). Enkel dan zullen bedrijven gestimuleerd worden om

alternatieven te gaan gebruiken, ook in die gevallen waar het nog niet verboden is. Om een correcte detectie mogelijk te maken is een performante detectiemethode noodzakelijk. Dit is dan ook het doel van dit prenormatief onderzoeksproject.

Centexbel was betrokken bij het opstellen van de Best Beschikbare Techniek m.b.t. beperking van de emissie via afvalwater van perfluorverbindingen¹⁹. De BBT heeft als algemeen doel om geïmporteerde producten zoveel mogelijk **vervangen door milieuvriendelijkere alternatieven**, aanpassen & optimaliseren productieproces, overschotten maximaal recupereren, afval & afvalwater op gepaste wijze opslaan & afvoeren via een erkende verwerker, spoelwaters zoveel mogelijk hergebruiken, afspraken met leveranciers chemicaliën inzake terugname. In het geval van de C8 technologie wordt aangeraden deze te vervangen door bv. C6 of C4 perfluortechnologie.

Perfluorverbindingen komen vanuit de textielindustrie in het milieu terecht tijdens de productie en het gebruik. De belangrijkste milieucompartimenten waarop perfluorverbindingen een impact hebben zijn afvalwater en lucht.

Voorbeeld:

Er wordt jaarlijks ongeveer 40 ton aan PFOA geïmporteerd in de EU, waarvan ½ als pure substantie, ¼ als component in mengsels en ¼ in voorwerpen²⁰. Het gebruik van PFOA daalde de afgelopen jaren; milieu emissies zijn momenteel enkele ton per jaar. Echter, PFOA-gerelateerde substanties worden gebruikt in veel grotere hoeveelheden dan zuiver PFOA en is daarom van groot belang. In onderstaande tabel wordt een schatting gegeven van de vrijstelling van PFOA & PFOA-gerelateerde substanties voor textiel in de EU.

gebruik	Emissie factor (%)	Volume (ton/jaar)	Total vrijstelling van PFOA-gerelateerde substanties (ton/jaar)	Typische degradatie snelheid (% van geëmitteerde substantie getransformeerd tot PFOA per jaar)	Totale emissies voor PFOA (ton/jaar of ton per geëmitteerde hoeveelheid)
Textiel-behandeling in de EU	50% voor monomeer niet gebonden aan het polymeer	20 niet gebonden aan polymeer (2% van de totale hoeveelheid)	10	10% indien gebruik van fluortelomeer alcoholen wordt verondersteld	1 (eenzelfde vrijstelling wordt ingeschat tijdens de levensduur)

Als de bedrijven erin slagen om een alternatief product in te zetten dat de emissies via afvalwater en lucht vermijdt, kunnen de bedrijven heel wat kosten sparen naar o.a. stockeren, afvoeren en verwerken van het afval en de afvalwaters via een erkende verwerker. De kostenbesparing die hierdoor optreedt, kan gebruikt worden om de eventuele meerkost van de alternatieve water- en olieafstotende producten te bekostigen.

¹⁹ Best Beschikbare Technieken voor de textielindustrie – Beperking van emissies van een aantal micropolluenten via het afvalwater, An Derden, Stella Vanassche en Diane Huybrechts, Academia Press, 2010 - [http://emis.vito.be/sites/emis.vito.be/files/pages/migrated/BBT Textiel micropolluenten afvalwater versieAcademiaPress.pdf](http://emis.vito.be/sites/emis.vito.be/files/pages/migrated/BBT%20Textiel%20micropolluenten%20afvalwater%20versieAcademiaPress.pdf)

²⁰ RAC opinion on an Annex XV dossier proposing restrictions on Perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related substances; http://echa.europa.eu/documents/10162/13641/rest_pfoa_compiled_opinions_en.pdf

SAMENVATTING VAN DE VORIGE BIËNNALE

Doelstellingen van de vorige biënnale

Niet van toepassing

SAMENVATTING VAN DE VORIGE BIENNALE

Niet van toepassing.

ONDERZOEKSPROGRAMMA

Het onderzoeksprogramma van dit dossier perfluorverbindingen is opgebouwd volgens volgende taken:

- Taak 1: analyse van bestaande normen en methodes
- Taak 2: uitwerken van een algemene analytische testmethode
- Taak 3: optimaliseren van extractiemethodes in textielmaterialen
- Taak 4: ontwikkeling en optimaliseren van een opzuiveringsmethode na extractie van perfluorverbindingen uit textielmaterialen
- Taak 5: evalueren van de globale meetprocedure voor een aantal (semi-)industriële teststalen
- Taak 6: interlaboratoriumtesten – vergelijkbaarheid

Dit prenormatief onderzoeks dossier stelt zich tot doel een meetprocedure op punt te stellen die een maximale garantie biedt om zoveel mogelijk verschillende types perfluorverbindingen op een kwalitatieve en kwantitatieve manier te bepalen in een zo breed mogelijk concentratiebereik. Door zorg te besteden aan elke schakel (staalvoorbereiding en meettechniek) van de analyse wordt een belangrijke meerwaarde gecreëerd voor de (textiel-)sector.

Taak 1 – Analyse van bestaande normen en methodes

In dit werkpakket wordt er informatie verzameld over bestaande meet- en analysemethodes voor de karakterisering van perfluorverbindingen, gebruikt in diverse materialen, maar vooral toegespitst op hun gebruik in textielmaterialen. Deze studie zal een grondige analyse van de actuele standaarden op Europees en internationaal (ISO) niveau oplijsten alsook een verdere opvolging van uitgevoerd onderzoek omtrent meetmethodes die tijdens het project gepubliceerd worden.

Van belang is dat er recent, in 2015, een *working draft* opgesteld werd in de normcommissie CEN TC248/WG26 met als doel zoveel mogelijk perfluorcomponenten te bepalen.

Daarnaast zijn ook een reeks perfluorverbindingen met een gelimiteerd gebruik binnen het Oeko-tex® label:

PFC's, perfluorcomponenten				
PFOS [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
PFHpA [mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFOA [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
PFNA [mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFDA [mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFUdA [mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFDoA [mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFTTrDA [mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5
PFTeDA [mg/kg]	0.05	0.1	0.1	0.5

Recent (vanaf 2016) werden aan deze lijst PFHpA, PFNA en PFDA toegevoegd. Verwacht wordt dat onder invloed van wetgeving (o.a. Europese richtlijnen, REACH) en rapporten zoals het DETOX-rapport van Greenpeace deze lijst de komende jaren nog zal groeien met mogelijks de fluortelomeren. De huidige *restricted substance list 2015* van het Bluesign®-label bevat al verschillende telomeercomponenten.

De invoering van REACH een aantal jaren geleden en de zesmaandelijks updates van de kandidatenlijst maakt tevens dat er voortdurende wijzigingen op dat vlak merkbaar zijn. Zo werd recent PFNA aan de lijst toegevoegd. Daarnaast werden eerder al APFO, PFOA, PFUdA, PFDoA, PFTTrDA en PFTeDA aan de kandidaatslijst van REACH toegevoegd. Het opsporen van het gebruik van sommige perfluorverbindingen in coatings, textiel ... is dus belangrijk gezien snelle verandering van Europese regelgeving. De analytische meetmethodes dienen te volgen,

zeker als het gaat om de bepaling van fluortelomeren. Dit stelt ons in staat om op toekomstige wijzigingen adequaat en accuraat te reageren.

De activiteiten, ontwikkelingen en normvoorstellen in de verschillende normalisatiecomités zullen op de voet gevolgd worden om steeds een actueel beeld van de stand van zaken te krijgen.

De verkregen informatie zal bekeken en geanalyseerd worden vooraleer een selectie te maken van de meest bruikbare meetmethodes. Hierbij zal de focus liggen op de toepassingen in GC/MS en LC/MS analyse, aangezien deze technieken toelaten om perfluorverbindingen en perfluortelomeren met een lage detectielimiet te meten.

Er zal specifiek gezocht worden naar:

- beschikbare extractiemethodes zoals *soxhlet*, *pressurized liquid extraction* en ultrasone extractie,
- opzuiveringsmethodes op basis van *solid phase* extractie,
- best toepasbare analysemethoden voor LC/MS/MS en GC/MS/MS

Doelstellingen	▪ Analyse van de bestaande testmethodes op GC/MS en LC/MS ▪ Selectie van normen die als basis dienen voor de ontwikkeling van de nieuwe meetprocedure in textielmaterialen ▪ Actieve en passieve opvolging van activiteiten en normvoorstellen in de verschillende normalisatiecomités
Tijdsduur	 1 - 24 maand

Taak 2 – Uitwerken van een algemene analytische testmethode

Bij het opstellen en optimaliseren van een kwalitatieve en kwantitatieve analysemethode is het zeer belangrijk eerst de actieve stoffen te bepalen waarvoor het onderzoek dient uitgevoerd te worden. Het is daarom noodzakelijk te kijken naar de actieve stoffen die effectief gebruikt worden voor het water- en vuilafstotend maken van textiel. Daarbij is het belangrijk niet enkel te kijken naar de producten die op dit ogenblik geapliqueerd worden, maar ook de actieve stoffen mee te nemen die in het verleden (veelvuldig) gebruikt werden.

Voor het opstellen van de lijst actieve stoffen werd gekeken naar de verschillende structuren die kunnen gebruikt worden in het water- en vuilafstotend maken van textiel.

Perfluoralkylcarbonzuren (PFAC's) and **perfluoralkylsulfonzuren (PFAS's)** zoals Perfluorooctaanzuur (PFOA), perfluorhexaansulfonaat (PFHxS) en perfluorooctaansulfonaat (PFOS) worden gedetecteerd in milieu en allerlei organismen²¹. PFOA, PFHxS, PFOS en hun hogere homologen zijn persistent in milieu en biota. Producenten van deze **PFAS chemie** stopten met de producten van PFHxS en hogere homologen in 2002 (3M, 2000). Bovendien is er een algemene tendens om de productie en het gebruik van PFOA, hogere homologen en mogelijke precursoren op korte termijn te stoppen. (US Environmental Protection Agency (EPA), 2006). Als alternatief worden meer korte keten producten zoals PFBS en C6 fluortelomeren aanbevolen. Deze klasse producten dient dus zeker opgenomen te worden in het testprogramma

Uit een document van 2013 'Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries Use, occurrence and toxicology' wordt voor de textielindustrie historisch gezien vooral verwezen naar gefluoreerde polymeren gebaseerd op PFOS (electrochemische fluorinatiechemie): PFOS werd niet rechtstreeks gebruikt om textiel te behandelen, maar kon wel aanwezig zijn in producten tot 2 wt%. Fluortelomeer gebaseerde polymeren werden eveneens gebruikt. Door een beperking op het gebruik van PFOS in textiel (EU richtlijn uit 2008) wordt sindsdien

²¹ Dreyer and Ebinghaus, 2009; Jin et al., 2009; Loos et al., 2009; Quinete et al., 2009; Ahrens et al., 2010; Schuetze et al., 2010

geen C8 technologie meer gebruikt, maar werd deze vervangen door een C6 chemie. De fluortelomeeralcoholen, indien gebruikt voor water- en vuilafstotende finishes, worden verondersteld bij afbraak PFOA te vormen. Het is dus van belang deze categorie fluortelomeeralcoholen mee te nemen in het analyseprogramma. Vooral van belang zijn hier bij 8:2 FTOH, 6:2 FTOH en 10:2 FTOH. Ook het Detox-rapport van Greenpeace toont het huidige gebruik van deze klasse verbindingen in waterafstotende kleding. Er kunnen twee klassen onderscheiden worden: de klasse van de lange keten en de klasse van de korte keten componenten. Over het algemeen is het zo dat hoe langer de fluorketen is hoe meer deze stoffen kunnen accumuleren in organismen. Bijzondere aandacht dient hierbij uit te gaan naar 8:2 FTOH aangezien deze stof onder standaardomstandigheden geoxideerd wordt tot PFOA. Sommige producenten van water- en vuilafstotende kledij zijn daarom geneigd over te stappen naar de korte keten alcoholen zoals 6:2 FTOH of 4:2 FTOH. Hierbij dient opgemerkt dat de C6 en C4 perfluorcomponenten minder persistent zijn in mens en milieu, maar ook kunnen oxideren in hun respectievelijke carbonzuren. Op dit ogenblik zijn er echter nog geen richtlijnen of limietwaarden vastgesteld voor deze klassen producten (fluortelomeeralcoholen).

Naast de fluortelomeeralcoholen worden ook de fluortelomeeracrylaten (FTA's) aangetroffen in kleding. Deze acrylaten zijn intermediären in de productie van gefluoreerde polymeren. De C8-telomeeracrylaten kunnen door een oxidatieve reactie omgevormd worden tot PFOA.

Een andere klasse perfluorverbindingen zijn de fluortelomeerzuren. In een artikel van 2007²² onderzochten de auteurs de effecten van fluortelomeerzuren en beschreven ze deze stoffen als meer giftig dan de geperfluoreerde zuren. De verzadigde en onverzadigde fluortelomeercarbonzuren zijn immers intermediären in de degradatie van de fluortelomeeralcoholen tot perfluorcarbonzuren waar onder meer PFOA tot behoort. In dit opzicht is het goed een aantal van deze fluortelomeercarbonzuren mee te nemen in het onderzoek en een globale PFC methodiek. In een studie²³ van 2005 wordt duidelijk geconcludeerd dat niet alleen de fluortelomeeralcoholen, maar evenzeer de fluortelomeerzuren een bron kunnen zijn voor de PFAC's gevonden in verschillende oceanen.

De identificatie en kwantificatie van verschillende perfluorverbindingen vraagt naar een applicatiegerichte techniek die deze moleculen op een eenvoudige wijze kan scheiden van andere additieven en van de matrix en een voldoende lage detectielimiet garandeert. GC/MS, maar ook LC/MS is daarvoor een interessant platform. In de state-of-the-art werd al verwezen naar een aantal wetenschappelijke publicaties. Voor een aantal perfluorverbindingen zoals PFOA en PFOS zijn zeker al methodes beschikbaar.

²² Michelle M. (MacDonald) Phillips, Mary Joyce A. Dinglasan-Panlilio, Scott A. Mabury, Keith R. Solomon and Paul K. Sibley, Environ. Sci. Technol., 2007, 41 (20), pp 7159–7163

²³ Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota, Sachi Taniyasua, Kurunthachalam Kannanb, Man Ka Soc, Anna Gulkowskad, Ewan Sinclairb, Tsuyoshi Okazawaa, Nobuyoshi Yamashitaa, Journal of Chromatography A, Volume 1093, Issues 1–2, 4 November 2005, Pages 89–97

De testmethode zal zich vooral richten op de volgende perfluorverbindingen:

Naam	Afkorting
PFAC	
Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA
Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA
Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA
Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA
Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA
Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA
Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA
Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUdA
Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoA
Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTTrDA
Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA
Perfluoro-n-octadecanoic acid	PFODA
PFAS	
Perfluoro-1-butanedisulfonate	PFBS
Perfluoro-1-hexadisulfonate	PFHxS
Perfluoro-1-octadisulfonate	PFOS
Perfluoro-1-decadisulfonate	PFDS
FOSA	
Perfluorooctanesulfonamide	PFOSA
N-Methyl-perfluorooctanesulfonamide	N-Me-FOSA
N-Ethyl-perfluorooctanesulfonamide	N-Et-FOSA
Fluortelomeeralcoholen	
1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-octanol	6:2 FTOH
1H,1H,2H,2H-Perfluor-1-decanol	8:2 FTOH
1H,1H,2H,2H-Perfluordodecanol	10:2 FTOH
Fluortelomeeracrylaten	
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylaat	6:2 FTA
1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylaat	8:2 FTA
1H,1H,2H,2H-Perfluordodecylacrylaat	10:2 FTA
Fluortelomeerzuren	
2-Perfluorohexyl ethanoic acid (6:2)	FHEA
2-Perfluorooctyl ethanoic acid (8:2)	FOEA
2-Perfluorodecyl ethanoic acid (10:2)	FDEA
2H-Perfluoro-2-octenoic acid (6:2)	FHUEA
2H-Perfluoro-2-decenoic acid (8:2)	FOUEA
2H-Perfluoro-2-dodecenoic acid (10:2)	FDUEA

Naam	Afkorting
Fluortelomeersulfonaten	FTS
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorohexane sulfonate (4:2)	4:2FTS
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate (6:2)	6:2FTS
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorodecane sulfonate (8:2)	8:2FTS

Deze lijst werd samengesteld op basis van de componenten uit de working draft van CEN, Oeko-Tex[®], Detox, ZDHC en de SVHC lijst. Dit moet de testmethode een voldoende breed bereik geven. Deze lijst kan natuurlijk nog verder uitgebreid worden.

In deze taak wordt gestreefd naar het uitwerken van een methode die toelaat deze componenten in een zo breed mogelijk concentratiebereik te bepalen. Hierbij ligt de klemtoon vooral om deze verbindingen in een zeer laag concentratiebereik op te sporen.

Deeltaak 2.1. – Bepaling van de perfluorverbindingen met behulp van LC/MS/MS

Het laatste decennium is een periode geweest met een uitmuntende vooruitgang in de ontwikkeling van de LC/MS technologie. Resultaat hiervan is dat de detectielimieten van bepaalde LC/MS methodes gelijkgesteld kunnen worden aan deze van GC/MS technieken. Deze technologische vooruitgang laat toe het scheidend vermogen van de LC stationaire fases te gaan koppelen met de gevoeligheid en specificiteit van massaspectrometers. Bij vloeistofchromatografie kan het scheidend vermogen immers geregeld worden door de polariteit van de stationaire en mobiele fase. Dit biedt meer mogelijkheden, in tegenstelling met gaschromatografie waarbij enkel temperatuur een parameter is om componenten te scheiden op basis van de polariteit van de stationaire fase. Enige voorwaarde bij vloeistofchromatografie is de oplosbaarheid van de componenten in de mobiele fase. De laatste jaren zijn de massaspectrometers die gekoppeld worden aan een HPLC toestel ook steeds gevoeliger geworden. De koppeling met een *triple quad* massaspectrometer laat toe *target analysis* uit te voeren op een GC/MS niveau met mogelijkheden van bijkomende fragmentatie (MS/MS) en dus productidentificatie.

De meest gebruikte ionisatietechnieken (ESI en APCI) bij LC/MS zijn bovendien heel zachte ionisatietechnieken (vergeleken met electronimpact bij GC/MS) wat perspectieven biedt voor de bepaling van thermisch labiele componenten. De ESI bron werkt bij atmosferedruk, waarbij een staal, opgelost in de mobiele fase, verstoven wordt in een sterk elektrisch veld in de aanwezigheid van een stroom warme stikstof die bijdraagt aan de desolvatie. De gevormde druppels verdampen en er vormen zich geladen deeltjes. Bij APCI gebeurt de ionisatie door een corona ontlading.

ESI (*electrospray ionisation*) en APCI (*atmospheric pressure chemical ionisation*) maken wel dat in de meeste gevallen enkel het moleculaire ion te zien is. Al naargelang de structuur van de molecule wordt zijn positief, dan wel zijn negatief ion gemeten. In de meeste gevallen gaat het om $[M+H]^+$ of $[M-H]^-$, hoewel er bij ESI ook andere adducten mogelijk zijn (met Na^+ , NH_4^+ ...). Bij APCI, een techniek waarbij de ionisatie via het solvent verloopt, komen deze adducten veel minder voor.

Het voorkomen van enkel een molecuulair ion piek laat wel geen karakteristieke productidentificatie op basis van een massaspectrum toe, zoals dit wel het geval is met EI GC/MS. Door de kracht van *electron impact* valt de molecule uiteen in karakteristieke fragmenten die samen een uniek massaspectrum geven en als *fingerpint* in een bibliotheek kunnen gebruikt worden. Dit voordeel valt weg bij LC/MS, maar kan deels opgevangen worden door gebruik te maken van een *tandem MS* techniek waarbij het moleculaire ion (precursorion) wordt gefragmenteerd en productionen geeft. Hiervoor is er wel een *ion trap* of *triple quad* (*target analysis* met hoge gevoeligheid) nodig.

Hiervoor zullen standaarden van de verschillende perfluorverbindingen opgelost worden in een geschikt solvent en eerst met de verschillende beschikbare ionisatietechnieken worden geanalyseerd. Er zal voornamelijk gewerkt worden met ESI. Afhankelijk van de structuurformule zullen de moleculen in *positive* of *negative mode* bepaald worden. Om een zo laag mogelijke detectielimiet te verkrijgen is het belangrijk de meest gevoelige ionisatietechniek te gebruiken.

Om de detectielimieten verder te verlagen kunnen naast de *full scan* analyses ook nog MS/MS fragmentatie analyses worden uitgevoerd. Dit laat toe om te focussen op het moleculaire ion en dit als *target ion* te fragmenteren. Dit zorgt voor eenvoudiger chromatogrammen die vrij zijn van allerlei matrixcomponenten.

Wat betreft de vloeistofchromatografie is er een trend om naar snellere analyses over te schakelen. De koppeling van een UPLC (*ultimate pressure liquid chromatography*) met de snelle triple quad massaspectrometers zorgt voor korte analysetijden en een lager solvent-verbruik. Gecombineerd met korte kolommen (bv. kolomlengte 3-5 cm), gepakt met 1,8 µm deeltjes, zorgt dit voor hoge kolomselectiviteiten en efficiënties. Er zullen dus ook een aantal kolommen met verschillende fase worden getest (bv. C₁₈, fenyl-hexyl ...).

Daarnaast zullen ook verschillende buffersystemen worden geanalyseerd. De meest gebruikte buffersystemen in LC/MS zijn acetaatbuffers en bicarbonaatbuffers. Ook 0,1 % mierenzuur (aq.) wordt heel veel gebruikt.

Het bereiken van een goed chromatogram (respons, resolutie pieken ...) en het verder optimaliseren van de methode door een reeks standaarden te bereiden en aansluitend het lineaire bereik en de detectielimiet per component te bepalen. De correlatiecoëfficiënt voor het lineaire bereik dient minstens 0,999 te bedragen. Een aantal herhaalbaarheids- en reproduceerbaarheidsmetingen zullen deze testmethode vervolledigen.

Doelstellingen	- Op punt stellen van een meetprocedure voor de kwantitatieve bepaling van perfluorverbindingen door middel van een vloeistofchromatografische analyse en een massaspectrometrische detectie - Optimaliseren MS parameters voor ESI, APCI ionisatietechnieken
Tijdsduur	🕒 3 - 18 maand

Deeltaak 2.2. – Bepaling van de perfluorverbindingen met behulp van GC/MS/MS

Electron impact (EI) is de originele ionisatiemethode voor een massaspectrometer en is wellicht nog steeds de meest gebruikte van alle ionisatiemethodes²⁴ voor GC/MS. Een nieuwe massaspectrometer is zelfs nu nog altijd standaard uitgerust met elektron impact mode, terwijl de chemische ionisatiemodus optioneel kan toegevoegd worden. Dit bevestigt het belang van de EI ionisatietechniek die daarom ook preferentieel getest zal worden in de analysemethode.

In het EI proces worden de atomen of moleculen in de gasfase beschoten met hoogenergetische elektronen waardoor de moleculen geïoniseerd worden. Door de sterkte van de ionisatietechniek wordt in vele gevallen het moleculair ion verder gefragmenteerd waardoor karakteristieke informatie verloren gaat.

Dit systeem van ionisatie en fragmentatie kan toegepast worden voor de fluortelomeren als algemene ionisatietechniek. In het karakteristieke massaspectrum wordt een typische massa gekozen. Op basis van de retentietijd en de massa kan dan overgegaan worden tot een positieve analietidentificatie. Om toch meer selectiviteit in de identificatie te brengen kunnen een aantal MS/MS experimenten worden uitgevoerd. Voorwaarden voor keuze van precursor- en product-ion zullen per type perfluorverbinding worden geoptimaliseerd. Op die manier wordt getracht een karakteristiek patroon aan productionen te creëren voor een tweede orde massaspectrum en zal bekeken worden of een hogere selectiviteit kan worden verkregen.

²⁴ www.chem.harvard.edu/mass/tutorials/ei.html

Naast de ionisatietechniek voor de identificatie zijn natuurlijk ook nog tal van andere parameters van belang.

De kolomkeuze en het ovenprogramma bepalen de mate waarin deze verbindingen zullen gescheiden worden. Een goede keuze van kolom is daardoor van belang. De stationaire fase interageert immers met de analieten. Op basis van informatie van kolomproducenten zoals Restek, Phenomenex, Agilent ... zal een geschikte kolom worden gekozen.

De keuze tussen split/splitless injectie zal afhangen van de te behalen detectielimiet. Indien lage detectielimieten de standaard zijn, zal dit betekenen dat er gekozen wordt voor een splitless injectie. Bij bepaling van grotere hoeveelheden fluortelomeren kan er geopteerd worden voor een splitmethode. In dit geval wordt maar een fractie van het ingespoten volume werkelijk op de kolom gebracht. Een andere mogelijkheid is de oplossing vooraf te verdunnen of door bij de extractie minder staalmateriaal te gebruiken. Voordeel bij een splitmethode is dat ook maar een fractie van de matrix op de kolom terechtkomt terwijl dit bij splitless niet het geval is, waar meer matrix en solvent op de kolom en detector terechtkomt. Een goede opzuiveringsmethode bij splitless technieken is dus waardevol en bijgevolg aan te raden.

Er zullen standaardoplossingen worden gemaakt van de verschillende chemische families. Elk van deze oplossingen zal worden geanalyseerd en het temperatuurprogramma (injectie en oven) zal zo worden aangepast dat een optimale scheiding wordt verkregen. Het ideale instrumentprogramma per chemische familie zal dan met labo en industriële teststalen verder worden verfijnd.

Zodra het chromatogram een goed resultaat (respons, resolutie pieken ...) geeft zal de methode verder geoptimaliseerd worden door een reeks standaarden te bereiden. Op deze manier kan het lineair bereik worden vastgesteld waarbij de correlatiecoëfficiënt minimaal 0,999 dient te bedragen. Zoals eerder gesteld zal het lineaire bereik en de bijhorende detectielimiet afhankelijk zijn van de injectiemethode (split/splitless). Het zal dan ook aangewezen zijn voor beide injectiemethodes een lineair bereik en detectielimiet te valideren. Een aantal herhaalbaarheids- en reproduceerbaarheidsmetingen zullen deze testmethode vervolledigen.

Doelstellingen	- Op punt stellen van een meetprocedure voor de kwantitatieve bepaling van de verschillende fluortelomeren door middel van een gaschromatografische analyse en een elektron impact ionisatiemethode bij de massaspectrometrische detectie - Optimaliseren GC parameters zoals injectie (split/splitless, temperatuur, liner ...), kolomkeuze, ovenprogramma - Optimaliseren MS parameters voor electron impact, invoeren MS/MS fragmentatie
Tijdsduur	 3 - 18 maand

Deeltaak 2.3. – Bepaling van het totale fluorgehalte in textielmaterialen

Een andere mogelijkheid is de bepaling van het totale gehalte aan fluor. Dit maakt natuurlijk geen onderscheid in de chemische families of moleculaire structuren waarin het F zich dan bevindt. Het kan echter een goed idee zijn via een screening of een semi-kwantitatieve methode eerst de totale hoeveelheid fluor in het staal te bepalen.

Op basis van deze bevindingen kan dan beslist worden de accuratere GC/MS/MS of LC/MS/MS technieken te gebruiken om effectief de moleculaire structuren te identificeren waarin fluor voorkomt.

Voor de bepaling van het totale gehalte is SEM (Scanning Electron Microscopy) een goede techniek. Dit is een kwantitatieve techniek, zij het dan wel op zeer kleine oppervlakten (grootteorde van nanometers). Dit is dan ook onmiddellijk het grootste nadeel van deze techniek. Om een goed beeld te krijgen van een textielstaal dient er dus op verschillende plaatsen gemeten te worden om een meer representatief beeld te krijgen.

Een andere mogelijkheid is het gebruik van golflengte-dispersieve XRF systemen. Dit is echter ook weer een dure optie. Recent is er wel een doorbraak gerapporteerd in de markt van de *benchtop* WDXRF (wavelength dispersive X-ray fluorescence). Op basis van commerciële informatie zou met deze toestellen elementanalyse kunnen gebeuren van zuurstof (O) tot uranium (U) op zowat elk materiaal. Deze toestellen zijn goedkoper, meten in hoge resolutie met een lage detectielimiet waardoor ze interessant zijn om mee te nemen in deze studie. De bruikbaarheid naar perfluorverbindingen dient wel te worden nagegaan. Dergelijke metingen zijn veel meer reproduceerbaar op grotere oppervlakten en kunnen eventueel kwantitatief gebeuren.

Doelstellingen	Uittesten van een meetprocedure voor de totale bepaling van het fluorgehalten in textielmaterialen met behulp van SEM- en WDXRF-systemen.
Tijdsduur	🕒 3 - 18 maand

Taak 3 – Optimaliseren van extractiemethodes

Staalvoorbereiding is een eerste, cruciale stap in het verkrijgen van een precies en accuraat resultaat. In de meeste gevallen worden perfluorverbindingen via een coating of finish aangebracht. Hierbij zijn ze meestal niet chemisch verankerd met andere structuren. Dit is belangrijk naar extractie toe, aangezien dit migratie uit het materiaal mogelijk maakt. Naargelang het over een coating, finish of vezel gaat zal een aangepaste extractiemethode wenselijk zijn. Dit onderzoek zal focussen op de totale bepaling van de verschillende producten en dus vooral methodes analyseren en evalueren die de totale bepaling tot doel hebben.

Het bereiken van het criterium van de totale bepaling zal in grote mate beïnvloed worden door de keuze van het extractietoestel (soxhlet, ASE, ultrasoon) en het extractiesolvent (hexaan, dichloormethaan, aceton ...) dat kan gebruikt worden.

Het is de bedoeling het totale gehalte te extraheren. Aangezien deze selectie bestaat uit verschillende chemische families zal het misschien nodig zijn solventen met verschillende polariteit subsequent of simultaan als mengsels te gebruiken. Hiervoor wordt gedacht aan krachtige oplosmiddelen zoals bv. aceton. Aceton laat coatings zwellen en zet vezels open zodat additieven makkelijker geëxtraheerd kunnen worden. Ook kan het staal vooraf vermalen worden om zo het oppervlak te vergroten. Dit betekent dat voor een totale bepaling de staalvoorbereiding voorafgaand aan de extractie op zijn minst even belangrijk is als de keuze van een geschikte extractietechniek en extractiesolvent. Het staalmateriaal vermalen tot zeer fijne stukjes zodat het contactoppervlak tussen vaste stof en vloeistof groter wordt zal zeker bijdragen tot een hogere extractie-efficiëntie. Dit in combinatie met een doorgedreven extractietechniek en een sterker solvent moet de zekerheid opleveren van een complete extractie. Een solvent zoals dichloormethaan of aceton:hexaan die de staalmatrix deels of volledig oplossen kan helpen bij een volledige extractie van de perfluorverbindingen uit de staalmatrix.

Niet alleen de polariteit van het solvent is belangrijk, ook de extractietechniek zal een grote rol spelen.

Naargelang het materiaal en de toegepaste criteria kan het zijn dat bepaalde combinaties van solvent en extractietype (ultrasoon, soxhlet of PLE) niet mogelijk zijn. Bij *pressurised liquid extractie* zoals een Dionex-ASE extractie kan bijvoorbeeld het oplossen van het polymeer voor verstoppingen in de buisjes zorgen. Er zal dus voor een divers palet aan staalmateriaal gezorgd worden zodat de extractiemethodes grondig kunnen getest worden op hun kwalitatieve en kwantitatieve aspecten.

Op basis van het te bereiken doel zal er een tabel worden opgesteld met mogelijke combinaties van extractiemethodes en solventen in functie van het type staalmateriaal. Dit laat toe de meetprocedure in

werkpakket 5 aan de hand van verschillende (semi-)industriële teststalen efficiënt aan te passen aan het te bereiken doel en aan het type staal.

Deze extractiemethodes zullen gebruik maken van verschillende soorten textielmateriaal waarop een vooraf gekende concentratie van de verschillende perfluorverbindingen is aangebracht. Op deze manier is het mogelijk de extractie-efficiëntie na te gaan.

Doelstellingen	▪ Vergelijking van de verschillende extractiemethodes soxhlet, ASE en ultrasone extractie en evaluatie aan de hand van het te bereiken doel (totale extractie) ▪ Vergelijking van de verschillende extractiesolventen tot het te bereiken doel
Tijdsduur	 6 - 18 maand

Taak 4 – Ontwikkeling en optimaliseren van opzuiveringsmethodes

De extracten die het resultaat zijn van de verschillende extractiemethodes die in taak 3 werden uitgetest zullen in deze taak verder worden verfijnd door gebruik te maken van opzuiveringsprocedures. In taak 3 werden een aantal extractiesolventen en -procedures geëvalueerd. Het is natuurlijk zo dat een solventextractie niet selectief is voor één type chemische familie. Afhankelijk van hun polariteit zullen diverse chemische verbindingen een zekere affiniteit met het solvent vertonen en hierin oplossen. De vorige taak had immers tot doel een zo efficiënt mogelijke extractie (van het staal naar het solvent) te genereren. Deze extractie is dus niet selectief, waardoor meerdere contaminanten als matrix in het extract aanwezig zijn. Opdat deze matrix minder zou storen tijdens de GC/MS en LC/MS analyses is het aangeraden het extract op te zuiveren.

Een goede opzuivering beantwoordt aan de volgende twee voorwaarden:

- een hoge extractie-efficiëntie voor de fluorverbindingen
- een zeer lage extractie-efficiëntie voor de contaminanten

In dit onderzoek zal de opzuivering gebeuren op basis van een selectie van SPE kolommen. GPC zal niet behandeld worden wegens het ontbreken van het nodige instrument.

Bij elke opzuivering zal de efficiëntie getest worden aan de hand van de recovery van de verschillende fluorverbindingen en de opzuivering van de contaminanten.

Het doel van het invoeren van zulk een opzuiveringsmethode bij een extract is het vermijden van interferenties en hoogkokend materiaal die kunnen leiden tot:

- Fouten in kwantitatieve bepaling
- Vals positieve resultaten
- Vals negatieve resultaten door verschuiven van de retentietijd van de analieten
- Versnelde achteruitgang van capillaire kolommen
- Meer frequent toestelonderhoud

Algemeen wordt hierbij aangenomen dat extracten, afkomstig van textiel of andere vaste stoffen, altijd een zekere vorm van opzuivering vereisen terwijl opzuivering van waterextracten meestal niet noodzakelijk is.

Naargelang de matrix kan een combinatie van opzuiveringsmethodes noodzakelijk zijn.

Daarnaast zal ook gekeken worden naar de opzuiveringscapaciteit. Dit hangt vaak af van de hoeveelheid interfererende/hoogkokende componenten en de graad van zuiverheid die in de bewuste methode dient verkregen te worden. Het gebruik van SPE-buisjes ten opzichte van de standaard chromatografiekolommen heeft het nadeel de capaciteit drastisch te verminderen. Een voordeel is dan weer het lager verbruik aan eluens en de snellere werktijd.

Er kunnen verschillende SPE fases gebruikt worden: *reversed phase*, *normal phase*, *ion exchange* and *adsorption*. Afhankelijk van de fase zal de scheiding gerealiseerd worden op basis van hydrofobe, hydrofiele of ionaire interacties. Een gekende SPE *reversed phase* kolom heeft een C₁₈ alkylgroep en is derhalve uitermate geschikt voor scheiding van niet-polaire of lichtpolaire verbindingen zoals pesticiden, fenolen, ftalaten ...

Voor de opzuivering van de extracten zullen een aantal SPE fases binnen elk type geëvalueerd worden zoals een standaard C₁₈ fase, maar tevens kunnen ook alumina en florisil kolommen getest worden. Om de juiste SPE fase te kiezen kan er gebruik gemaakt worden van een schema dat, met behulp van een aantal gerichte vragen, een voorstel tot gebruik van een SPE fase biedt. Er wordt bij deze keuze wel de voorkeur gegeven te werken met SPE-buisjes die commercieel beschikbaar zijn. Er zal geëvalueerd worden hoeveel gram adsorbens nodig is om een adequate scheiding te verkrijgen.

Bij de analyses zal naast de selectie aan adsorbentia ook een keuze worden gemaakt van geschikt eluens, conditionering, reactietijden ...

Voor het eluens komen een aantal solventen in aanmerking die op basis van hun hoge of lage polariteit zullen gekozen worden: bv. hexaan < iso-octaan < chloroform < aceton < methanol < water.

De efficiëntie van al deze parameters zal geëvalueerd worden op basis van een kwantitatieve bepaling van de perfluorverbindingen in het opgezuiverd extract en vergeleken met eenzelfde bepaling in een niet-gezuiverd extract.

Daarnaast dient ook te worden vermeld dat het inzetten van een triple quadrupole MS, zowel voor gas- als voor vloeistofchromatografie, eveneens kan gezien worden als een manier om het analiet van de matrix te scheiden. Het analiet wordt hierbij geïsoleerd zodat een betere signaal-ruis verhouding wordt verkregen en storende matrixeffecten worden verkleind.

In dit werkpakket zal gewerkt worden met extracten uit taak 3. Op deze manier kan de terugvinding van perfluorverbindingen bepaald worden. Er kunnen ook verschillende textielmaterialen gespiked worden met vetzuuresters en oliën, typische producten die aanwezig zijn in een matrix na extractie. Op deze manier kan de efficiëntie van de opzuivering worden nagegaan. In een latere fase zullen (semi-)industriële teststalen in werkpakket 5 getest worden en zullen mogelijks nog kleine wijzigingen dienen aangebracht te worden.

Doelstellingen	▪ Bepaling efficiëntie van de verschillende adsorbentia ▪ Bepaling efficiëntie van de verschillende solventen
Tijdsduur	🕒 6 - 18 maand

Taak 5 – Evalueren globale meetprocedure voor een aantal (semi)industriële teststalen

In dit werkpakket wordt de globale meetprocedure van staalvoorbereiding tot massaspectrometrische detectie getoetst aan de doelstellingen van een aantal valorisatiestalen (labo en industriële teststalen). De resultaten zullen geëvalueerd worden rekening houdend met parameters zoals nauwkeurigheid, betrouwbaarheid, herhaalbaarheid en detectielimieten.

Via contacten met bedrijven zullen industriële teststalen bekomen worden, die behandeld zijn diverse types van olie en/of waterafstotende finish. Een breed gamma aan textielstalen wordt gevisieerd: weefsels, breisels en nonwovens met toepassingen in interieur textiel, technisch textiel, beschermkledij... De accurateheid van de analysemethode is moeilijk te evalueren aan de hand van industriële stalen omdat de exacte concentratie aan

olie en waterafstotende producten in industriële stalen niet steeds gekend is. Daarom zal Centexbel teststalen aanmaken met gekende concentraties aan olie en waterafstotende producten.

Olie en waterafstotende producten worden op het textiel aangebracht in de veredelingsstap. Binnen de textielsector zijn wat veredeling betreft twee grote groepen te onderscheiden: **impregnatie** (volbadapplicatie) en **coating**. De volbladapplicatie is de meest toegepaste werkwijze om olie en waterafstotende producten aan te brengen. Bij een *volbadapplicatie* wordt gebruik gemaakt van een formulering bestaande uit een waterige oplossing. Op basis van de geviseerde olie en waterafstotende producten (fluorcarbons) zullen verschillende formuleringen worden aangemaakt. De textielmaterialen worden ondergedompeld, vervolgens uitgeperst en gedroogd en uitgehard. Door het variëren van de fouldruk kan de opname gevarieerd worden. Als substraat wordt polyester, katoen en mengsels daarvan geselecteerd. Deze substraten zullen worden behandeld met een aantal formuleringen (variatie in type en concentraties). Soms worden de olie en waterafstotende producten ook in een coatingpasta geformuleerd, die vervolgens op textiel via direct coating wordt aangebracht. Diverse coatingpasta's (variatie in type binder en concentratie aan olie en waterafstotend product) zullen geformuleerd worden en aangebracht op polyester, polyester-katoen en katoen substraten. Daarnaast zullen de applicatieparameters (dikte coatinglaag, droog- en uithardingstemperatuur, droog- en uithardingstijd,...) van de coating gevarieerd worden.

De binnen dit werkpakket ontwikkelde labostalen zullen vervolgens aangewend worden voor de validatie van de meetmethode.

Doelstellingen	■ Aanmaken van valorisatiestalen via veredeling en testen volgens de ontwikkelde methode ■ Testen van relevante industriële stalen volgens de ontwikkelde methode
Tijdsduur	 6 - 21 maand

Taak 6 - Interlaboratoriumtesten – Vergelijkbaarheid

In navolging van taak 5 zal, indien gewenst, met de partners van Oeko-tex® en de CEN/TC248 WG 26 een interlabotest uitgevoerd worden om de vergelijkbaarheid van de metingen na te gaan. Onder optimale condities, bepaald in taak 5, en identiek vastgelegd voor de verschillende laboratoria, worden verscheidene, identieke textielmaterialen gemeten volgens dezelfde meetprocedures en met de verschillende proefopstellingen van de deelnemers. Zodoende kan de vergelijkbaarheid en/of reproduceerbaarheid van de metingen gekwantificeerd worden.

Doelstellingen	■ Evaluatie van de standaard meetprocedure op basis van de resultaten van de interlabotesten
Tijdsduur	 18- 24 maand

Overzicht in de tijd

	Jaar 1				Jaar 2			
	Kw 1	Kw 2	Kw 3	Kw 4	Kw 1	Kw 2	Kw 3	Kw 4
Taak 1 – Analyse van de bestaande normen en methodes								
Taak 2 – Ontwikkeling van een analytische testmethode								
Taak 3 – Optimaliseren van extractiemethodes								
Taak 4 – Ontwikkeling en optimaliseren van opzuiveringsmethodes								
Taak 5 – Evalueren van de globale meetprocedure voor een aantal (semi-)industriële teststalen								
Taak 6 – Interlaboratoriumtesten - vergelijkbaarheid								

ONDERZOEKSPLOEG

Samenstelling van de ploeg

Personen	Diploma's/Titels/Specialiteit	Rol bij het onderzoek
Dr.		- Projectmanagement en coördinatie - Methodeontwikkeling GC/MS en LC/MS - Contact normalisatie CEN/TC 248 WG 26
Ir.		- Contacten Certificatie (Oeko-tex®) - Algemene ondersteuning
Dr.		- Valorisatiestalen (labo en industriële) - Extractiemethode
Dr.		Contacten industrie
Ing.		Uitvoerend analysewerk GC/MS
A1		- Vorbereidend analysewerk (extracties en opzuivering) - Uitvoerend analysewerk GC/MS
Ing.		- Vorbereidend analysewerk (extracties en opzuivering) - Ondersteunende activiteiten zoals o.a. onderhoud toestel
A1		- Vorbereidend analysewerk (extracties en opzuivering) - Uitvoerend analysewerk LC/MS
A1		Aanmaak valorisatiestalen met gekende concentratie (via foulard en coating)

Taakverdeling

Personen	Taken	1	2	3	4	5	6
		1,00	4,50	1,50	1,50	2,50	1,00
		0,00	3,00	1,00	1,00	1,00	1,20
		0,00	0,00	1,50	1,50	1,30	0,50
		2,00	1,00	1,00	1,00	2,20	0,00
		0,00	2,20	2,50	2,10	1,60	1,20
		0,00	2,00	2,00	2,00	0,00	0,00
		0,00	2,20	2,50	2,10	1,60	1,20
		0,00	4,40	2,60	2,60	0,00	0,00
		0,00	0,00	0,00	0,00	6,00	0,00

Bezetting van de ploeg

Taak	Mensmaanden CENTEXBEL	
	navorsers	Laboranten
Taak 1 – Analyse van de bestaande normen en methodes	3,0	0,0
Taak 2 – Ontwikkeling van een analytische testmethode	8,5	10,8
Taak 3 – Optimaliseren van extractiemethodes	5,0	9,6
Taak 4 – Ontwikkeling en optimaliseren van opzuiveringsmethodes	5,0	8,8
Taak 5 – Evalueren van globale meetprocedure voor (semi-)industriële teststalen	7,0	9,2
Taak 6 – Interlaboratoriumtesten - vergelijkbaarheid	2,7	2,4
Totaal	31,2	40,8

GEDETAILLEERD BUDGET

Budget van CENTEXBEL

Projectnaam:	bepaling van perfluorverbindingen		
Periode	01/10/2016 - 30/09/2018		
OVERZICHT BEGROTING	Totaal	Jaar 1	Jaar 2
Personeelskosten	433.164,95	214.438,09	218.726,86
Werkingskosten	72.000,00	36.000,00	36.000,00
Indirecte kosten	101.032,99	50.087,62	50.945,37
Uitrustingskosten	86.538,68	44.256,60	42.282,08
Totaal budget	692.736,62	344.782,31	347.954,31
<i>Subsidiepercentage</i>	<i>50%</i>	<i>50%</i>	<i>50%</i>
Gevraagde subsidie	346.368,31	172.391,16	173.977,15

Verduidelijking van een aantal posten:

- Verbruiksgoederen (niet recupereerbare materialen) zoals o.a. specifiek glaswerk, chemische standaarden, HPLC-kolommen, UPLC-kolommen, GC-kolommen, GC-liners, LC-accessoires ...
- Algemene kosten zijn o.a. catering vergaderingen, drukwerk, vertalingen
- Prestaties voor derden zijn voorzien in geval bepaalde testen moeten uitgevoerd worden door derden
- Kleine apparatuur is bv. balans,,schudbad, ultrasoonbad ...
- Uitrusting triple quad GCMX met het oog op het meten van lage concentraties

BIJLAGEN