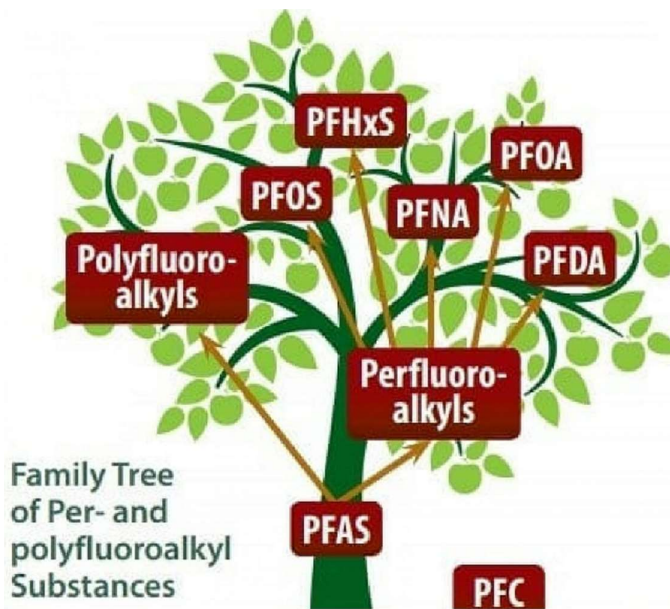


1. IDENTIFICATIE VAN HET PROJECT

TITEL VAN HET PRENORMALISATIEPROJECT	
FR	Détermination du contenu total de fluor organique par chromatographie ionique de combustion
NL	Bepaling van totaal gehalte aan organisch fluor met Combustion ionenchromatografie
EN	Determination of the total organic fluorine content by means of combustion ion chromatography
Acroniem	TOF



ONDERZOEKSPARTNERS

COLLECTIEVE CENTRA		
VERANTWOORDELIJKE	GEASSOCIEERDE	
TECHNISCH EN WETENSCHAPPELIJK CENTRUM VOOR DE BELGISCHE TEXTIELINDUSTRIE (CENTEXBEL)	NIET VAN TOEPASSING	
UNIVERSITEITEN	ANDERE PARTNERS ONDERZOEKSCENTRA	ANDERE
NIET VAN TOEPASSING	NIET VAN TOEPASSING	NIET VAN TOEPASSING

KALENDER

BIËNNALES	BEGIN	EINDE
VOORGAANDE	NIET VAN TOEPASSING	
VOORGESTELD	1 september 2023	31 augustus 2025
TOEKOMSTIGE	1 september 2025	31 augustus 2027

VERANTWOORDELIJKE PERSOON VOOR HET ONDERZOEK

VOORNAAM NAAM	
E-MAILADRES	
TELEFOON	

VERBINTENIS VAN DE PROJECTPARTNERS

**DE ONDERZOEKSPARTNERS ZICH ERTOE VERBINDEN DE KOSTEN WAAROP DEZE
SUBSIDIEAANVRAAG BETREKKING HEEFT NIET MET ANDERE SUBSIDIES TE
DEKKEN INDIEN DE AANVRAAG WORDT AANVAARD.**

2. EXECUTIVE SUMMARY

2.1. NL

Water- en olie-afstoting zijn belangrijke eigenschappen die veel voorkomen in textiel, bv. beschermkledij, interieurtextiel, technisch textiel. Hierdoor is het onderhoud makkelijker voor de consument en is er ook een lagere milieu impact (minder gebruik van wasmiddelen bv.).

Fluorcarbonen werden jarenlang gebruikt voor deze water- en olieafstotende behandelingen op textiel en leder. Milieu- en gezondheidsproblemen geassocieerd met deze verbindingen leidden de voorbije jaren tot strengere wetgeving, mede onder druk van milieugroeperingen. Water- en olieafstotende textielmaterialen moeten fluorcarbonvrij worden. Er zijn een aantal alternatieven beschikbaar, vooral voor waterafstoting, maar deze voldoen niet aan de hoge kwaliteitseisen voor olieafstoting. Momenteel worden al een aantal **PFAS**-verbindingen vermeld in REACH¹, in OEKO-TEX[®] vereisten² of in RSL-lijsten.

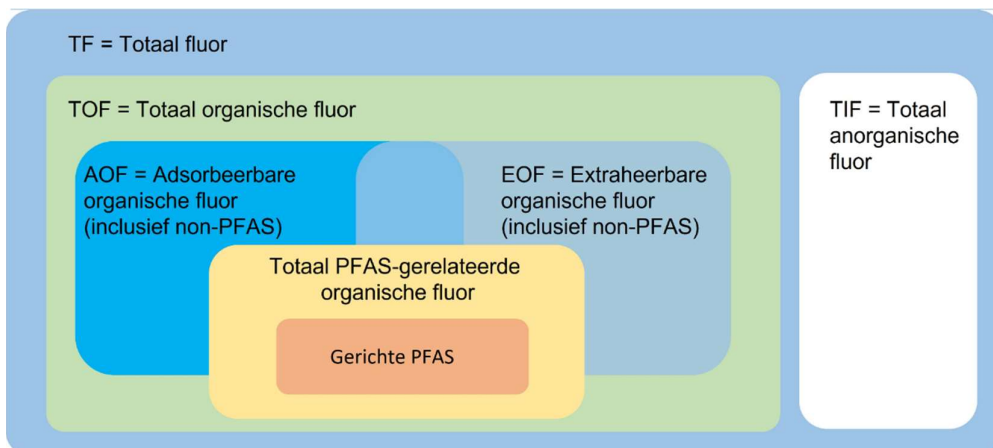
Gerichte **PFAS**-analyse wordt gebruikt om afzonderlijke specifieke **PFAS** te kwantificeren, bv. bij vergelijken met een concentratiegrenswaarde voor **PFAS** in een product. Om een specifieke **PFAS** betrouwbaar te kwantificeren (bv. voor handhaving) moet er een analytische referentiestandaard voor de specifieke **PFAS** beschikbaar zijn. Laboratoria kunnen momenteel ongeveer 40 verschillende **PFAS**'s kwantificeren, en dit aantal neemt toe naarmate meer referentienormen beschikbaar komen.

Binnen CEN/TC248/WG26 is een Europese norm voor de bepaling van **PFAS** opgesteld. Deze standaard werd vorig jaar gepubliceerd. Zo'n norm is zeker interessant voor het reguleren van verschillende target compounds. Er zijn echter duizenden **PFAS**-verbindingen die momenteel nog niet op de lijst staan, maar die eenzelfde impact hebben op milieu en gezondheid. Er is daarbij een trend om te werken naar een perfluorcomponenten (PFC)-vrije omgeving.

OEKO-TEX[®] start dit jaar met het uitfasen van de PFC's. Daarbij wordt gebruik gemaakt van de totaal organisch fluor (TOF) die niet hoger mag zijn dan 10 mg/kg. Ook de California Legislation legt vanaf 1 januari 2025 een ban op perfluorcomponenten met een TOF limiet van 100 mg/kg. Binnen REACH wordt de grenswaarde op 50 mg/kg gelegd.

Een andere benadering is gebruik maken van een **"totale fluor"-methode** waarbij de totale hoeveelheid (organische) fluor (TOF) in een monster gemeten wordt: totale fluor (TF), extraheerbare organische fluor (EOF) en adsorbeerbare organische fluor (AOF).

De meest directe aanpak is het meten van het fluorgehalte in een onbehandeld monster (d.w.z. directe verbranding van een productmonster). Bij een dergelijke analyse wordt alle fluor in het monster gemeten, zowel anorganisch als organisch fluor. Anderzijds kunnen verschillende soorten voorbereiding de



¹ [Perfluoralkyl bevattende chemische stoffen \(PFAS\) - ECHA \(europa.eu\)](https://echa.europa.eu/nl/perfluoralkyl-bevattende-chemische-stoffen-pfas)

² [OEKO-TEX[®] New regulations 2023 press release](https://www.oeko-tex.com/eng/innovation/2023/01/01/new-regulations-2023)

verschillende soorten fluor vóór de meting scheiden. Bijvoorbeeld door een extractie- of adsorptiestap, wordt respectievelijk EOF of AOF gemeten. De methoden voor totaal fluor maken geen onderscheid tussen de oorsprong van fluorhoudende organische stoffen, als zijnde PFAS of niet-PFAS componenten. Daarom zullen de totale fluormethoden zowel PFAS als niet-PFAS organische fluorstoffen opsporen en kwantificeren indien deze in hetzelfde monster aanwezig zijn. Een onmiskenbaar voordeel van deze totale fluormethode is dat zij PFAS-structuren opsporen en kwantificeren waarvoor voorlopig nog geen referentiestandaarden bestaan, inclusief polymere PFAS-structuren. Bovendien zijn deze methodes een stuk sneller dan de targetanalyses.

In dit prenormatief onderzoek zal een analytische testmethode op punt gesteld worden voor de bepaling van het TOF-gehalte met inbegrip van de vereiste extractie- en opzuiveringsmethode. Het is de bedoeling het TOF-gehalte te bepalen met een **combustion ionenchromatografie (CIC)-techniek**. Deze techniek is nieuw voor textielstalen. Het uiteindelijk doel is een eenvoudige, maar efficiënte staalvoorbereiding (extractie- en opzuiveringsmethode) te koppelen met een CIC-analyse die toelaat voor textieltoepassingen het TOF-gehalte te bepalen in een zo breed mogelijk concentratiebereik.

CIC vereist vaste stalen of heldere vloeistofstalen, waardoor staalvoorbereiding noodzakelijk is voor de meeste stalen. Traditionele methoden voor de bepaling van halogenen en zwavel maken gebruik van manuele technieken (zoals bom, microgolf, schoniger...) die tijdrovend zijn en nadelen als veiligheid, matrixeffecten en datakwaliteit met zich meebrengen. De combinatie van combustion en ionenchromatografie in één systeem (CIC) laat inline-staalvoorbereiding toe en maakt het mogelijk om verschillende halogenen en zwavel te bepalen met één destructie en één meting en dit geheel te automatiseren, zowel voor vaste stoffen als voor vloeistoffen en zelfs gassen. CIC breidt op die manier het gebied van IC uit tot alle soorten brandbare stalen.

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 het totaal organisch fluorgehalte 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.

In deze biënnale richten we ons onderzoek op stalen dat enkel fluor bevat en geen andere halogenen; in een vervolgbiënnale zullen we stalen met meerdere halogenen onderzoeken.

Dit project richt zich naar de textielindustrie, voor België een belangrijke sector die sterk bijdraagt tot de economische welvaart van de regio. De doelgroep bestaat uit:

- **textielbedrijven** die water- en olieafstotend textiel produceren: (beschermende) kleding, interieur (tapijt, tafellinnen, wandbekleding, matrastijk, enz.) en technisch textiel. Binnen deze toepassingen is het water- en olieafstotend karakter vaak gewenst of zelfs vereist. De doelgroep bestaat uit meer dan 85% kleine (<50 werknemers) ondernemingen.
- **formulateurs** die dergelijke water- en olieafstotende producten aanleveren aan de textielindustrie. Zij produceren formulaties die afgestemd zijn op de noden van de bedrijven en de beoogde toepassing. Deze bedrijven zijn doorgaans ook kleine ondernemingen.

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.

2.2. FR

L'imperméabilité à l'eau et à l'huile sont des propriétés importantes que l'on retrouve couramment dans les textiles, par exemple les vêtements de protection, les textiles d'intérieur et les textiles techniques. Cela facilite l'entretien pour les consommateurs et a également un impact moindre sur l'environnement (moins d'utilisation de détergents, par exemple).

Les fluorocarbones ont été utilisés pendant de nombreuses années pour ces traitements hydrofuges et oléofuges sur les textiles et le cuir. Les problèmes environnementaux et sanitaires liés à ces composés ont conduit à une législation plus stricte ces dernières années, en partie sous la pression des groupes environnementaux. Les matériaux textiles hydrofuges et oléofuges doivent devenir exempts de fluorocarbures. Un certain nombre d'alternatives sont disponibles, notamment pour l'imperméabilité à l'eau, mais elles ne répondent pas aux exigences de qualité élevées pour l'imperméabilité à l'huile. Actuellement, certains composés **PFAS** sont déjà répertoriés dans REACH, dans les exigences OEKO-TEX® ou dans les listes RSL.

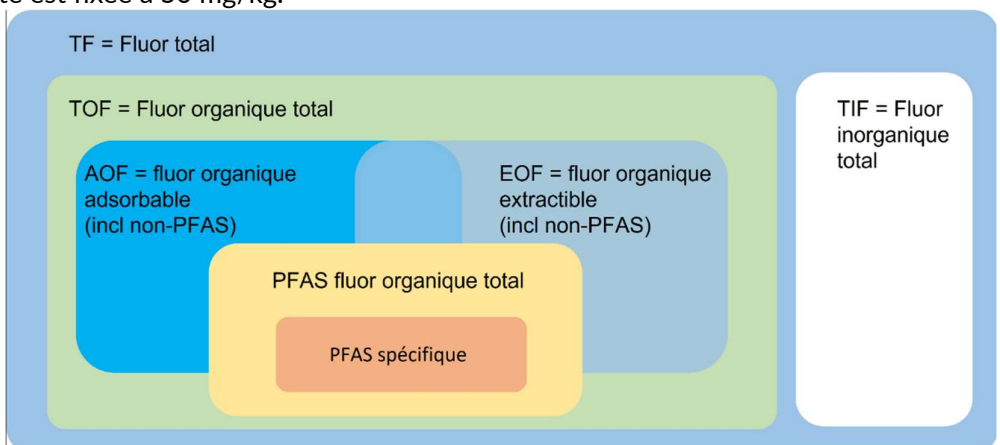
L'analyse ciblée des **PFAS** est utilisée pour quantifier des **PFAS** spécifiques individuels, par exemple lors de la comparaison avec une limite de concentration de **PFAS** dans un produit. Pour quantifier de manière fiable un **PFAS** spécifique (par exemple pour l'application de la loi), une norme analytique de référence pour le **PFAS** spécifique doit être disponible. Les laboratoires peuvent actuellement quantifier environ 40 **PFAS** différents, et ce nombre augmente au fur et à mesure que des normes de référence sont disponibles.

Une norme européenne pour la détermination des **PFAS** a été réalisée au sein du CEN/TC248/WG26. Cette norme a été publiée l'année dernière. Une telle norme est certainement intéressante pour la régulation de divers composés cibles. Cependant, il existe des milliers de composés **PFAS** qui ne figurent pas encore sur la liste, mais qui ont des impacts similaires sur l'environnement et la santé. À cet égard, il existe une tendance à travailler vers un environnement sans composants perfluorés (PFC).

OEKO-TEX® commencera à éliminer progressivement les PFC cette année. On utilisera le TOF qui ne doit pas dépasser 10 mg/kg. La législation californienne interdit également les composants perfluorés dont la limite TOF est de 100 mg/kg à partir du 1er janvier 2025. Dans le cadre de REACH, la limite est fixée à 50 mg/kg.

Une autre approche consiste à utiliser **une méthode de "fluor total"** où la quantité totale de fluor organique (TOF) dans un échantillon est mesurée : fluor total (TF), fluor organique extractible (EOF) et fluor organique adsorbable (AOF).

L'approche la plus directe consiste à



mesurer la teneur en fluor d'un échantillon non traité (c.à.d. la combustion directe d'un échantillon de produit). Dans une telle analyse, tout le fluor présent dans l'échantillon est mesuré, qu'il s'agisse du fluor inorganique ou du fluor organique. D'autre part, différents types de préparation de l'échantillon peuvent séparer les différents types de fluor avant la mesure. Par exemple, par une étape d'extraction ou d'adsorption, on mesure respectivement le EOF ou

le AOF. Les méthodes de détermination du fluor total ne font pas de distinction entre l'origine des matières organiques contenant du fluor, comme étant des composants **PFAS** ou non-**PFAS**. Par conséquent, les méthodes de fluor total détecteront et quantifieront à la fois les fluorures organiques **PFAS** et non **PFAS** s'ils sont présents dans le même échantillon. Un avantage distinct de ces méthodes de fluor total est qu'elles détectent et quantifient les structures **PFAS** pour lesquelles il n'existe pas encore de normes de référence, y compris les structures **PFAS** polymères. En outre, ces méthodes sont beaucoup plus rapides que les analyses ciblées.

Dans le cadre de cette recherche prénormative, des méthodes d'essai analytiques seront développées pour la détermination de la teneur en fluor organique total (TOF), y compris la méthode d'extraction et de purification requise. L'objectif est de déterminer la teneur en TOF en utilisant une **technique de chromatographie ionique de combustion (CIC)**. Cette technique est nouvelle pour les échantillons textiles. L'objectif ultime est de coupler une préparation d'échantillon simple mais efficace (méthode d'extraction et de purification) avec une analyse CIC qui permet de déterminer la teneur en TOF dans la gamme de concentration la plus large possible pour les applications textiles.

Le CIC nécessite des échantillons solides ou des échantillons liquides clairs, ce qui rend la préparation des échantillons nécessaire pour la plupart d'entre eux. Les méthodes traditionnelles de détermination des halogènes et du soufre utilisent des techniques manuelles (telles que la bombe, les micro-ondes, le nettoyeur...) qui prennent beaucoup de temps et présentent des inconvénients tels que la sécurité, les effets de matrice et la qualité des données. La combinaison de la combustion et de la chromatographie ionique dans un seul système (CIC) permet de préparer l'échantillon en ligne et de déterminer plusieurs halogènes et le soufre avec une seule destruction et une seule mesure et d'automatiser complètement cette opération, tant pour les solides que pour les liquides et même les gaz. Le CIC étend ainsi le champ de l'IC à tous les types d'échantillons combustibles.

Dans le cadre de cette recherche prénormative, il est prévu de participer activement au développement d'une méthode d'essai pour la détermination de la teneur en fluor organique total et de diffuser les résultats du projet au sein du CEN/TC 248 WG 26 EC *restricted substances*, contribuant ainsi au développement d'une norme internationale.

Dans cette biennale, nous concentrons nos recherches sur des échantillons contenant uniquement du fluor et aucun autre halogène ; dans une biennale suivante, nous étudierons des échantillons contenant plusieurs halogènes.

Ce projet se concentre sur l'industrie textile, un secteur important pour la Belgique qui contribue largement à la prospérité économique de la région. Le groupe cible est composé de :

- les **entreprises textiles** produisant des textiles hydrofuges et oléofuges : vêtements (de protection), textiles d'intérieur (tapis, linge de table, revêtements muraux, couvre-matelas, tissu d'ameublement, etc.) et textiles techniques. Dans ces applications, le caractère hydrofuge et oléofuge est souvent souhaité, voire exigé. Le groupe cible est composé de plus de 85% de petites entreprises (<50 employés).
- les **formulateurs** fournissant ces produits hydrofuges et oléofuges à l'industrie textile. Ils produisent des formulations adaptées aux besoins des entreprises et à l'application visée. Ces sociétés ont également tendance à être de petites entreprises.

La fonctionnalisation des textiles (p.ex. via l'ennoblissement et l'enduction) augmente la valeur du produit textile et crée ainsi une valeur ajoutée économique. Pour la plupart des entreprises manufacturières belges qui, par le passé, devaient leur force économique principalement à la flexibilité et à la productivité, le développement et le perfectionnement de produits textiles durables et qualitatifs, hydrofuges et oléofuges, devraient offrir de nouvelles opportunités. Toutefois, cela n'est possible que si une bonne méthode de mesure peut les y aider.

2.3. EN

Water and oil repellency are important properties commonly found in textiles, e.g., protective clothing, interior textiles, technical textiles. This makes maintenance easier for the consumer and also reduces the environmental impact (less use of detergents e.g.).

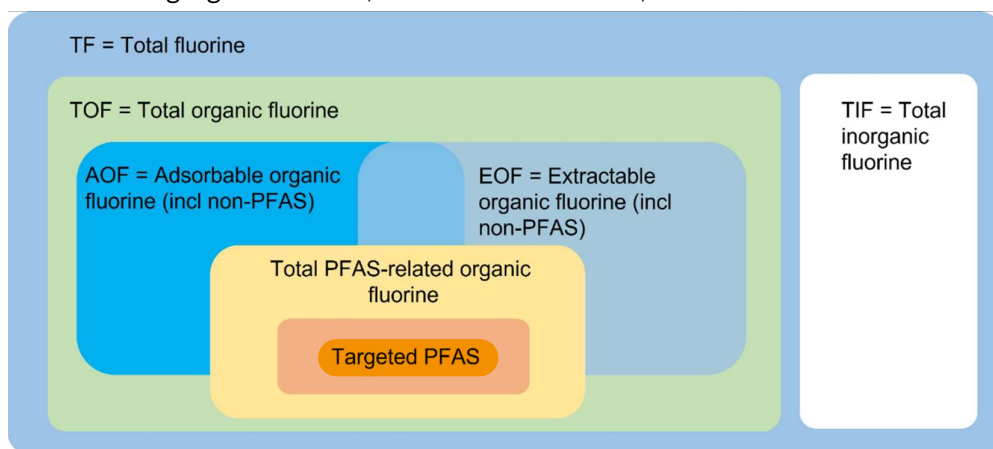
Fluorocarbons were used for many years for these water and oil repellent treatments on textiles and leather. Environmental and health problems associated with these compounds led to stricter legislation in recent years, partly due to pressure from environmental groups. Water- and oil-repellent textile materials must become fluorocarbon-free. Several alternatives are available, especially for water repellency, but they do not meet the high-quality requirements for oil repellency. Currently, several **PFAS** compounds are already listed in REACH, in OEKO-TEX® criteria or in RSL lists.

Targeted PFAS analysis is used to quantify individual specific **PFAS**, e.g., when comparing to a concentration limit for **PFAS** in a product. To reliably quantify a specific **PFAS** (e.g., for enforcement purposes), a reference analytical standard for the specific **PFAS** must be available. Laboratories can currently quantify about 40 different **PFASs**, and this number is increasing as more reference standards become available.

A European standard for the determination of **PFAS** has been drawn up within CEN/TC248/WG26. This standard was published last year. Such a standard is certainly of interest for regulating various target compounds. However, there are thousands of PFAS compounds that are currently not yet on the list but have similar environmental and health impacts. In this regard, there is a trend to work toward a perfluorinated component (PFC)-free environment.

OEKO-TEX® will start phasing out perfluorinated components this year. This will use the TOF which may not exceed 10 mg/kg. The California Legislation also places a ban on perfluorinated components with a TOF limit of 100 mg/kg as of Jan. 1, 2025. Within REACH, the limit is set at 50 mg/kg.

Another approach is to use a **"total fluorine" method** where the total amount of (organic) fluorine (TOF) in a sample is measured: total fluorine (TF), extractable organic fluorine (EOF) and adsorbable organic fluorine (AOF).



The most direct approach is to measure the fluorine content in an untreated sample (i.e., direct combustion of a product sample). In such an analysis, all fluorine in the sample is measured, both inorganic and organic fluorine. On the other hand, different types of sample preparation can separate the different types of fluorine before measurement. For example, by an extraction or adsorption step, EOF or AOF is measured, respectively. Methods for total fluorine do not distinguish between the origin of fluorine-containing organics, as being **PFAS** or non-**PFAS** components. Therefore, total fluorine methods will detect and quantify both **PFAS** and non-**PFAS** organic fluorides if present in the same sample. A distinct advantage of these total fluorine methods is that they detect and quantify **PFAS** structures for which no reference

standards exist yet, including polymeric **PFAS** structures. Moreover, these methods are much faster than the target analyses.

In this pre-normative research, analytical test methods will be developed for the determination of total organic fluorine (TOF) content, including the required extraction and purification method. The aim is to determine the TOF content using a **combustion ion chromatography (CIC) technique**. This technique is new for textile samples. The ultimate goal is to couple a simple but efficient sample preparation (extraction and purification method) with a CIC analysis that allows the determination of TOF content in the widest possible concentration range for textile applications.

CIC requires solid samples or clear liquid samples, making sample preparation necessary for most samples. Traditional methods for the determination of halogens and sulphur use manual techniques (such as bomb, microwave, cleaner...) that are time-consuming and have drawbacks such as safety, matrix effects and data quality. The combination of combustion and ion chromatography in a single system (CIC) allows inline sample preparation and makes it possible to determine several halogens and sulphur with one destruction and one measurement and to automate this completely, both for solids and for liquids and even gases. CIC thus extends the field of IC to all types of combustible samples.

As part of this pre-normative research, it is planned to actively participate in the development of a test method for the determination of total organic fluorine content and to disseminate the results of the project within CEN/TC 248 WG 26 EC *restricted substances*, thus contributing to the development of an international standard.

In this biennial, we focus our research on samples containing only fluorine and no other halogens; in a follow-up biennial, we will investigate samples with multiple halogens.

This project focuses on the textile industry, an important sector for Belgium that contributes greatly to the region's economic prosperity. The target group consists of:

- **textile companies** producing water- and oil-repellent textiles: (protective) clothing, interior (carpet, table linen, wall coverings, mattress ticking, upholstery fabric, etc.) and technical textiles. Within these applications, water- and oil-repellent character is often desired or even required. The target group consists of more than 85% small (<50 employees) companies.
- **formulators** that supply such water- and oil-repellent products to the textile industry. They produce formulations tailored to the companies' needs and intended application. These companies also tend to be small businesses.

Functionalising textiles (e.g., via finishing and coating) increases the value of the textile product and thus creates economic added value. For most Belgian manufacturing companies that owed their economic strength in the past mainly to flexibility and productivity, developing and further refining sustainable and qualitative water- and oil-repellent textile products should offer new opportunities. However, this is only possible if a good measurement method can help them do so.

3. NORMATIEVE DOELSTELLINGEN

3.1. HUIDIGE SITUATIE (max 1 pagina)

Fluorcarbonen werden jarenlang gebruikt voor water- en olieafstotende behandelingen op textiel en leder. Milieu-en gezondheidsproblemen geassocieerd met deze verbindingen leidden de voorbije jaren tot strengere wetgeving; een aantal PFAS-verbindingen worden vermeld in REACH³, in OEKO-TEX[®] richtlijnen⁴ of in RSL-lijsten.

Gerichte PFAS-analyse wordt gebruikt om **afzonderlijke specifieke PFAS** te kwantificeren, bv. bij vergelijken met een concentratiegrenswaarde voor PFAS in een product. Hiertoe moet een analytische referentiestandaard voor de specifieke PFAS beschikbaar zijn. Er kunnen ongeveer 40 verschillende PFAS-moleculen gekwantificeerd worden. In CEN/TC248/WG26 werd vorig jaar een Europese standaard gepubliceerd voor de bepaling van PFAS met het oog op het reguleren van target compounds. Er zijn echter duizenden PFAS-verbindingen die momenteel nog niet op de lijst staan en die eenzelfde impact hebben op milieu en gezondheid.

Een andere benadering is gebruik maken van een **"totale fluor"-methode** waarbij de totale hoeveelheid (organische) fluor in een monster gemeten wordt: totale fluor (TF), extraheerbare organische fluor (EOF) en adsorbeerbare organische fluor (AOF).

Recent werden een aantal aanpassingen doorgevoerd aan de PFAS-regelgeving in Europa (REACH), in California en daaropvolgend in de OEKO-TEX[®] certificatievereisten hieromtrent.

ECHA Restriction report XV - op 7 februari 2023 werd bij ECHA een restrictierapport ingediend met een voorstel tot restrictie van PFAS-componenten. Het restrictievoorstel wordt toegespitst op de productie, het op de markt brengen en het gebruik van PFAS als zodanig en als bestanddeel van andere stoffen, in mengsels en in artikels boven een bepaalde concentratie. Alle toepassingen van PFAS vallen onder dit restrictievoorstel; een limiet van 50 mg/kg wordt gehandhaafd.

OEKO-TEX[®] STANDARD 100: in de nieuwe regelgeving⁵ van kracht op 1 april 2023, wordt met betrekking tot totaal organisch fluorgehalte uit PFAS-bronnen het volgende vermeld: Algemeen verbod op opzettelijk gebruik van PFC/PFAS in STANDARD 100, LEATHER STANDARD en ECO PASSPORT vanaf 2023. Start met 10 mg/kg grenswaarde met 1 jaar overgangperiode voor productcategorieën II (producten met direct of langdurig huidcontact) t.e.m. IV (o.a. interieur: tapijt, gordijnen, tafellinnen). Geen overgangperiode voor productklasse I (producten voor baby's en kinderen). PBM (Persoonlijke BeschermMiddelen) krijgen een uitzondering op het totale organische fluorgehalte.

Het **Californische PFAS-verbod:** een PFAS-gehalte van 100 ppm of meer wordt verboden en wordt gemeten door totaal organisch fluor; totaal organische fluormethoden kunnen meer dan wat strikt wordt gedefinieerd als PFAS. De totale organische fluor gemeten met behulp van geheel andere methoden dan die doorgaans worden gebruikt door regelgevende instanties die zich richten op individuele verbindingen. Er bestaat momenteel geen officiële methode voor totaal organisch fluor. Op basis van gepubliceerde testresultaten is er weinig correlatie tussen PFAS-concentraties in consumentenproducten verkregen met behulp van conventionele methoden en totale organische fluormethoden. Regelgeving in California lijkt een ver van ons bed show; echter Belgische textielbedrijven zetten hun producten (bv. matrastijk) daar op de markt waardoor ze aan deze regelgeving dienen te voldoen (zie 8.1 Doelgroepen).

³ [Perfluoralkyl bevattende chemische stoffen \(PFAS\) - ECHA \(europa.eu\)](#)

⁴ [OEKO-TEX[®] New regulations 2023 press release](#)

⁵ <https://www.oeko-tex.com/en/news/infocenter/oeko-tex-new-regulations-2023/info>

BESCHRIJVING VAN DE DOELSTELLING		BETROKKEN TC's LIJN 1 = BELGISCH LIJN 2 = EUROPEES LIJN 3 = INTERNATIONAAL	BETROKKENHEID VAN DE PLOEGLEDEN BINNEN DE TC's Wie? Hoe?	
DOEL 1	Ontwikkelen van een testmethode voor de bepaling van het totaal organische fluor in een textielmateriaal.	CEN/TC 248/WG 26		Opvolgen werking comité, voorstellen van normontwerp alsook stemming ervan
		ISO/TC 38/WG 22		Opvolging
DOEL 2	Ontwikkelen van een testmethode voor de bepaling van het extraheerbaar organische fluor in een textielmateriaal.	CEN/TC 248/WG 26		Opvolgen werking comité, voorstellen van normontwerp alsook stemming ervan
		ISO/TC 38/WG 22		Opvolging

3.3. LINKS TUSSEN DE NORMATIEVE DOELSTELLINGEN EN HET ONDERZOEKSPROGRAMMA

3.3.1. DOEL 1

Om een chemische analysemethode voor de bepaling van het totaal organisch fluorgehalte (TOF) in textielmaterialen te kunnen op punt stellen zijn de volgende taken nodig.

- Voor de staalname zullen twee methoden (verknippen en cryogeen vermalen) worden gebruikt om de stalen te verkleinen (TAAK 1) en op die manier bruikbaar te maken voor de staalvoorbereiding.
- De staalvoorbereiding bestaat erin de vaste stalen (verknipt of vermalen) rechtstreeks in een vlotje te brengen en zo in de combustion oven te verbranden en via de IC te analyseren.
- Voor de uiteindelijke analyse van de contaminant (TAAK 3) zal CIC gebruikt worden

3.3.2. DOEL 2

Om een chemische analysemethode voor de bepaling van het extraheerbaar organisch fluorgehalte (EOF) in textielmaterialen te kunnen op punt stellen zijn de volgende taken nodig.

- Voor de staalname zullen twee methoden (verknippen en cryogeen vermalen) worden gebruikt om de stalen te verkleinen (TAAK 1) en op die manier bruikbaar te maken voor de staalvoorbereiding.
- De staalvoorbereiding bestaat enerzijds uit het extraheren van de **PFAS** uit de matrix (textiel) en anderzijds uit het opzuiveren ervan.
 - o Bij de extractie (TAAK1) wordt gestart met het zoeken naar een geschikt solvent. Een aantal verschillende extractiemethoden wordt onderzocht om te komen tot een afzondering van de **PFAS**.
 - o Een verdere opzuivering (TAAK 2) wordt uitgevoerd vooraleer de CIC-analyse wordt uitgevoerd. Hiertoe worden meerdere methodes onderzocht (SPE, GPC ...).
- Voor de uiteindelijke analyse van de extracten (TAAK 3) zal CIC gebruik worden.

3.4. STRATEGIE VOOR DE OVERDRACHT VAN DE ONDERZOEKSRÉSULTATEN NAAR DE NORMALISATIE

3.4.1. DOEL 1

Dit project wil de verkregen informatie en resultaten gebruiken voor het opstellen van een Europese standaard voor de **bepaling van de totale hoeveelheid organisch fluor aanwezig in textielmaterialen**. Op dit moment is er geen internationale norm beschikbaar voor de bepaling ervan in textielmaterialen. Er is vorig jaar wel een norm gepubliceerd over de targetanalyse van **PFAS**-componenten.

Het is de bedoeling via dit prenormatief onderzoek actief deel te nemen aan de ontwikkeling van een testmethode voor de bepaling van de totale hoeveelheid organisch fluor 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.

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 hogergenoemde commissies behoren.

David Van de Vyver 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 de totale hoeveelheid organisch fluor. Dit biedt o.i. een uiterst geschikt forum voor het valoriseren van de resultaten van het project.

3.4.2. DOEL 2

De bekomen resultaten van de analyse van het extraheerbaar organisch fluorgehalte zullen voorgesteld worden in de relevante normcommissie. Er zal steun gezocht worden in de normcommissie om naar een concreet normvoorstel toe te werken.

Globaal zullen de volgende acties genomen worden:

- Voorstellen van de resultaten bekomen in TAAK 3 over de analyse van EOF in de relevante normcommissie
- Terugkoppelen van de suggesties uit de normcommissie met dit prenormalisatieproject.

3.5. ANDERE MOGELIJKE ONTWIKKELINGEN NIET GERELATEERD AAN NORMALISATIE (max ½ pagina)

Dit prenORMATIEF project kan zeker verder onderzoek initiëren.

In de voorbije jaren hebben de textielbedrijven al alternatieven gezocht voor de gebande fluorcarbonen (bv. C8). Echter voor olieafstoting worden geen goed alternatieven gevonden, tenzij andere fluorverbindingen (geen fluorcarbonen) worden gebruikt. Het is best mogelijk dat textielbedrijven hier niet van op de hoogte zijn. Het kunnen meten van het TOF-gehalte zal hen deze informatie kunnen bezorgen waarmee ze op hun beurt ook naar de klant kunnen stappen. Door het meten van het TOF-gehalte is het dus mogelijk dat bedrijven ontdekken dat hun product niet meer voldoet aan de eisen (California wetgeving, REACH of OEKO-TEX®) waardoor ze op zoek moeten gaan naar alternatieven om toch de gewenste performantie te bekomen.

In geval het huidig gebruikt product niet voldoet, zal opnieuw onderzoek moeten verricht worden naar alternatieve, fluorvrije behandelingen waarbij aspecten zoals o.a. concentraties, applicatiemethode, effecten door combinatie met andere eigenschappen (bv. brandvertraging) moeten onderzocht worden.

4. ALGEMEEN ONDERZOEKSSCHEMA

Het onderzoeksprogramma van dit dossier is opgebouwd volgens volgende taken:

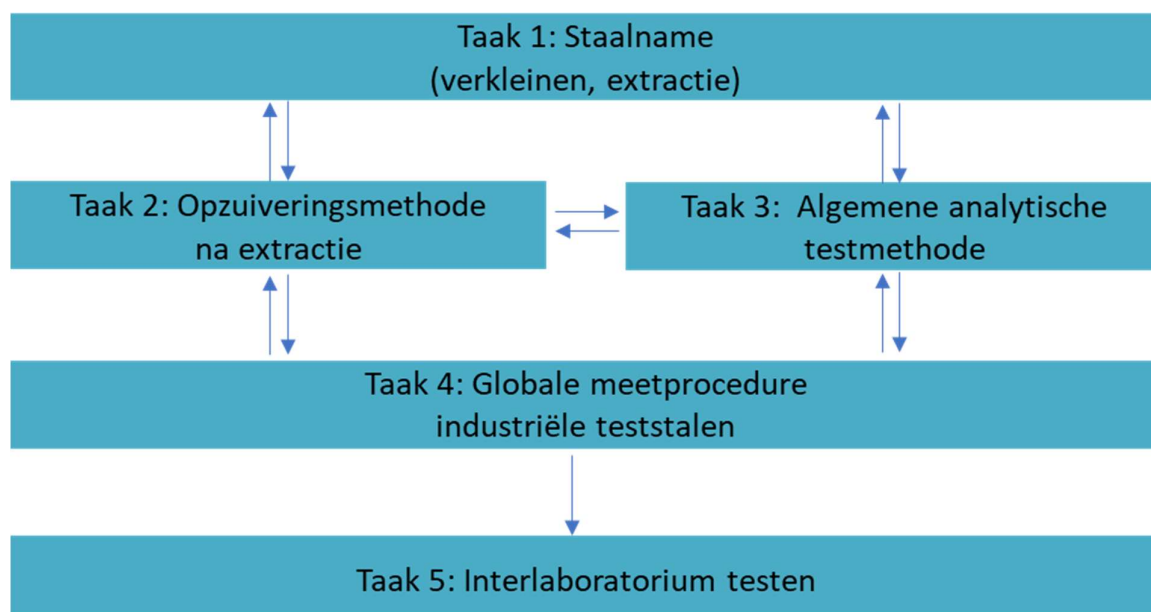
Taak 1: Staalname: voorbereiding, verkleinen van de stalen (stansen, shredderen, cryogeen vermalen) en optimalisatie extractiemethode voor EOF-bepaling

Taak 2: Ontwikkeling en optimaliseren van een opzuiveringsmethode na extractie

Taak 3: Uitwerken van een algemene analytische testmethode

Taak 4: Evalueren van de globale meetprocedure voor een aantal (semi-)industriële teststalen

Taak 5: Interlaboratoriumtesten – vergelijkbaarheid



Dit prenormatief onderzoeksdoel stelt zich tot doel een meetprocedure op punt te stellen die een maximale garantie biedt om de TOF en de EOF op een 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.

Binnen **deze biënnale richten we ons enkel op fluorhoudende componenten**. We zijn er ons van bewust dat er interferentie kan optreden met andere halogenen, in het bijzonder met broom en chloor. Reden hiertoe is dat broom (~brandvertrager) en chloor (~PVC-textielcoating) in grote concentraties aanwezig kunnen zijn, terwijl dat dit niet het geval is voor fluor dat in heel kleine concentraties (<10mg/kg) moet kunnen gedetecteerd worden.

- In deze biënnale willen we de volledige methodiek op punt stellen: verkleinen – extraheren – opzuiveren – combustion ionenchromatografie.
- In een vervolgbiënnale willen we dan de complexere stalen aanpakken, met name stalen waar fluor gecombineerd wordt met chloor en of broom.

5. ONDERZOEKSPROGRAMMA

5.1. TAAK 1 - STAALNAME

Binnen dit onderzoek zal het TOF- gehalte of het EOF-gehalte bepaald worden startende hetzij van vaste stalen hetzij van extracten. Voor het vaste staal is het noodzakelijk het staal zo homogeen mogelijk te krijgen. Voor het staalextract is een goede staalvoorbereiding van het textielstaal van primordiaal belag. De staal- en monstervoorbereiding is daardoor een belangrijke schakel om deze homogenisering zo efficiënt mogelijk te laten doorgaan.

Stappen die hiervoor belangrijk zijn: de staalname, de monsternamen en de staal/monstervoorbereiding (conditionering, andere). Aangezien de resultaten van dit dossier ook zullen worden behandeld in een CEN-werkgroep wordt er een onderscheid gemaakt tussen staal en monster. In een testnorm wordt er immers een onderscheid gemaakt tussen staal en monster. Het staal is een productie-eenheid of een groter deel hiervan, waarvan dan kleinere monsters genomen worden voor de analyse. Een staal kan bv. een bobijn garen zijn of enkele meters van dit garen waar kleine stukken uitgesneden worden die verder gebruikt kunnen worden voor de chemische analyse. Het is hierin van groot belang dat zowel stalen als monsters zodanig worden gekozen dat er een representatieve bemonstering van de productie-eenheid gebeurt. Bij bepaalde processen kan niet uitgesloten worden dat de samenstelling tijdens de productie niet constant is – de testnorm kan dus ook gebruikt worden om de homogeniteit van de productie te toetsen.

Het is daarom aangeraden om meerdere stalen uit de productie-eenheid te nemen, die dan geconditioneerd worden voordat uit elk staal verschillende monsters voor de analyse gehaald worden.

De keuze van hoe de stalen en de monsters te nemen hangt af van

- De productie-eenheid
- Mogelijke inhomogene delen die kunnen verwacht worden
- De nodige grootte en het nodige aantal monsters voor de analyse (per staal)

Het is vooral belangrijk dat de monsters homogeen zijn, waardoor het van belang zal zijn een zo homogeen mogelijk monster te verkrijgen.

Deze taak zal onderverdeeld worden in de volgende actiepunten:

- 1) Verkleinen van stalen door stansen/schredderen en cryogeen vermalen
- 2) Extraheren van stalen

5.1.1. ACTIE 1.1 - VERKLEINEN VAN VASTE STALEN VOOR BEPALING VAN TOTAAL ORGANISCH FLUORGEHALTE

5.1.1.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel beschikt over stans- en schredder-machines evenals een cryogeen maaltoestel en heeft technische kennis omtrent het gebruik ervan. Een XRF-toestel is besteld en wordt verwacht bij het begin van het project.	Specificatie van het geschikte snijsysteem.	Onderzoeker: 1.00 MM Techniker: 2.00 MM

5.1.1.2. BESCHRIJVING

Een eerste screening van de teststalen zal worden uitgevoerd met **XRF** om zekerheid te hebben dat we werken met stalen waarin enkel fluor gedetecteerd wordt, en geen broom of chloor. Dit zal ons toelaten met geschikte stalen de TOF-methode op punt te stellen met CIC.

Een eerste techniek die zal worden toegepast voor het homogeniseren van de monsters is het **stansen of shredderen**. Deze methode laat toe om textielmaterialen te verkleinen tot fracties met afmetingen die geschikter zijn voor een verdere behandeling, in dit geval voor rechtstreekse analyse in CIC of voor extractie.

Een andere techniek die zal toegepast worden is het **cryogeen vermalen**. Heterogene textielmaterialen (bv. tapijt) kunnen vaak enkel maar goed gehomogeniseerd worden na een cryogene behandeling. Cryogeen vermalen met vloeibare stikstof is een effectieve methode om een ultrafijne en uniforme deeltjesgrootte te verkrijgen. Het cryogeen vermalen zal op het labo gebeuren met de Freezer/Mill®. Het monster wordt daarvoor in een speciale volledig afsluitbare grinding vial gebracht en ondergedompeld in vloeibare stikstof en bereikt op die manier cryogene temperaturen. Het monster wordt vervolgens verpulverd tot een poeder. Het voordeel van deze techniek is dus dat het monster zodanig wordt verkleind dat er poeder overblijft. Dit zorgt voor oppervlaktevergroting wat bij verdere extractie een groot voordeel kan hebben. Daartegenover staat ook dat er goed moet worden nagedacht over welke extractietechniek kan gebruikt worden. Het is namelijk belangrijk dat het poeder kwantitatief kan worden geëxtraheerd, d.w.z. het volledige poeder dient in contact te komen met extractiesolvent gedurende de volledige extractieduur. Het zal dus belangrijk zijn de extractiemethodes duidelijk af te stellen op de gebruikte manier van staalvoorbereiding.

5.1.1.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Selectie van het best geschikte proces voor het verkleinen van de materialen en de testparameters om op te nemen in de standaardmethode	Specificatie van het meest geschikte snij/maalsysteem en de doeltreffendste instelparameters.

5.1.1.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING		MAATREGELEN		
Het materiaal wordt niet goed versneden.		Indien het materiaal niet goed versneden wordt, zal gezocht worden naar andere snijsystemen.		
Het materiaal smelt tijdens het verkleinen		Het smelten van het materiaal kan vermeden worden door cryogeen te gaan vermalen.		
Het ultrafijn poeder dat bekomen wordt door het textiel cryogeen te vermalen geeft problemen bij extractie.		Aanpassen van de parameters voor het cryogeen vermalen zodanig dat het poeder grover is.		
AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
	X			
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
X				

**5.1.2. ACTIE 1.2 - EXTRACTIE VAN TEXTIELMATERIAAL VOOR BEPALING VAN HET
EXTRAHEERBAAR ORGANISCH FLUORGEHALTE****5.1.2.1. INPUTS**

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel heeft ervaring met PLE en sohxlet voor extractie van diverse componenten. Voor de keuze van het meest geschikte solvent heeft Centexbel "Hanssen Solubility Parameters" tool ter beschikking.	De stalen die verkleind werden in actie 1.1 zullen hier worden ingezet.	Onderzoeker: 1.50 MM Techniker: 3.00 MM

5.1.2.2. BESCHRIJVING

Naast de analyse van de vaste textielmaterialen is het ook mogelijk de textielstalen eerst te extraheren en het staalextract te analyseren met CIC.

Perfluorverbindingen worden via een coating of finish geappliqueerd. Voor extractie is het belangrijk dat de producten goed kunnen migreren uit het basismateriaal. De extractiemethode kan aangepast worden aan de aard van het textielmateriaal. Het is de bedoeling om zoveel mogelijk extraheerbaar organisch fluor uit het textielmateriaal te halen. Daarvoor zullen we specifieke extractiemethodes moeten ontwikkelen.

Enerzijds zal het **extractietoestel** van belang zijn (ultrasoon, sohxlet, ASE, SpeedExtractor), anderzijds zal ook het **solvent** een rol spelen. Aangezien ook zoveel mogelijk polymere structuren dienen geëxtraheerd te worden zal er ook gekeken worden naar een 'hydrolysed **PFAS** extraction'.

Het is de bedoeling het totale gehalte te extraheren. Aangezien deze 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. Voor een totale bepaling is de staalvoorbereiding voorafgaand aan de extractie op zijn minst even belangrijk 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 mengsel die de staalmatrix deels of volledig oplossen kan helpen voor 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, sohxlet of PLE) niet mogelijk zijn. Bij pressurised liquid extractie (PLE) zoals een ASE-extractie of een SpeedExtractor 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 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 op punt gesteld worden voor 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.

5.1.2.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Geschikt solvent(mengsel) voor extractie van de verschillen perfluorverbindingen in een specifieke staalmatrix.	

5.1.2.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING		MAATREGELEN		
Bij pressurised liquid extractie zoals een ASE of SpeedExtractor extractie kan bijvoorbeeld het oplossen van het polymeer voor verstoppingen in de buisjes zorgen.		Overschakelen naar een gewone sohxlet of ultrasoon behandeling.		
AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
	X			
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
X				

**5.2. TAAK 2 - OPZUIVEREN VAN HET STAAL-EXTRACT VOOR BEPALING VAN HET
EXTRAHEERBAAR ORGANISCH FLUORGEHALTE**

Na de extractie van het textiel is het noodzakelijk de extracten zo zuiver en zo helder mogelijk te krijgen om de staal-extracten goed te kunnen analyseren met de combustion IC-techniek. Aangezien zo'n extractie natuurlijk niet alleen de PFAS-moleculen extraheert zullen er ook nog tal van contaminanten aanwezig zijn in het extract. Gebaseerd op de polariteit zullen diverse chemische verbindingen een zekere affiniteit met het solvent vertonen en hierin oplossen. In deze taak wordt er getracht de PFAS-structuren zoveel mogelijk te scheiden van de andere structuren.

Een goede opzuivering beantwoordt aan de volgende twee voorwaarden:

- Een hoge extractie-efficiëntie voor de perfluorcomponenten
- Een zeer lage extractie-efficiëntie voor de andere componenten

In dit onderzoek zal de opzuivering gebeuren op basis van een selectie van SPE (solid-phase extraction) kolommen. GPC (gelpermeatiechromatografie) zal eveneens behandeld worden. 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 zal in dit dossier gekeken worden naar twee types van opzuivering: SPE en GPC.

5.2.1. ACTIE 2.1 – OPZUIVERING VIA SOLID-PHASE EXTRACTION | SPE

5.2.1.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel heeft kennis over de mogelijke SPE fasen die kunnen gebruikt worden.	De in taak 1 bekomen extracten worden hier gebruikt.	Onderzoeker: 2.00 MM Techniker: 2.00 MM

5.2.1.2. BESCHRIJVING

Er kunnen verschillende SPE fasen 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.

Voor de opzuivering van de extracten zullen een aantal SPE fasen 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 vergelijking van de analyse in het opgezuiverd extract en vergeleken met eenzelfde bepaling in een niet-gezuiverd extract.

5.2.1.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Na deze actie is duidelijk of de SPE-methode geschikt is voor opzuivering en dus al of niet wordt voorgesteld om op te nemen in de norm. Indien geschikt zijn instelparameters, adsorbens en keuze eluens op te nemen.	Geschikte SPE fase, adsorbens, eluens, conditionering, reactietijden voor de opzuivering van de teststalen en dit in relatie met hun polariteit.

5.2.1.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING	MAATREGELEN
Het komt erop aan de juiste SPE-fase te selecteren voor de extracten	Suggesties kunnen gevraagd worden bij leveranciers van kolommen.
SPE is niet in staat alle PFAS-moleculen te scheiden van de contaminanten	Overschakelen naar GPC

AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
		X		
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
X				

5.2.2. ACTIE 2.2 – OPZUIVERING VIA GELPERMEATIECHROMATOGRAPHIE | GPC

5.2.2.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centxibel heeft recent een GPC-toestel aangekocht	De in taak 1 bekomen extracten worden hier gebruikt.	Onderzoeker: 2.00 MM Techniker: 2.00 MM

5.2.2.2. BESCHRIJVING

Gelpermeatiechromatografie (GPC) scheidt moleculen op basis van hun grootte in oplossingen. Een GPC-kolom bevat een zeer poreus, polymeer gelpakkingsmateriaal. De grootte van de poriën en de poriegrootteverdeling bepalen het moleculaire bereik van scheiding. Omdat kleine moleculen een groter percentage van de gel binnenkomen en daar langer verblijven in de poriën dan grote moleculen, hebben de kleine moleculen verhoudingsgewijs meer tijd nodig om te elueren uit de gel. Het resulterende kolomeluënt bevat de componentmoleculen gesorteerd op grootte, waarbij de grootste moleculen eerst elueren, middelgrote moleculen iets later, en de kleinste moleculen die het laatst elueren.

Dit sorteermecanisme maakt GPC een ideale methode om ongewenste componenten te verwijderen in een monster, met behoud en verzameling van gewenste componenten.

Monsteropzuivering door GPC verwijdert niet-vluchtige materialen met een hoog molecuulgewicht, zoals: lipiden, eiwitten, polymeren en natuurlijke harsen uit monsters. Zo'n GPC-toestel bestaat uit een pomp, een injector, een kolom en een detector. De detector identificeert eluentcomponenten door het monitoren van veranderingen in concentratie van opgeloste stof in het eluens. Het type detector dat moet worden gebruikt, hangt af van de aard en hoeveelheid van de verbinding die wordt gedetecteerd. Zo kan er gebruikgemaakt worden van Brekingsindex (RI) detectoren, maar ook van UV-detectoren.

5.2.2.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Na deze actie is duidelijk of de GPC-methode geschikt is voor opzuivering en dus al of niet wordt voorgesteld om op te nemen in de norm. Indien geschikt zijn detectortype en keuze eluens op te nemen.	Geschikte opstelling van het GPC-toestel voor de opzuivering van de teststalen.

5.2.2.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING	MAATREGELEN
Het komt erop aan de juiste kolom te selecteren voor de extracten	Suggesties kunnen gevraagd worden bij leveranciers van kolommen.
GPC is niet in staat de PFAS-moleculen te scheiden van de contaminanten	De verdere stappen uitvoeren met niet-gezuiverde extracten

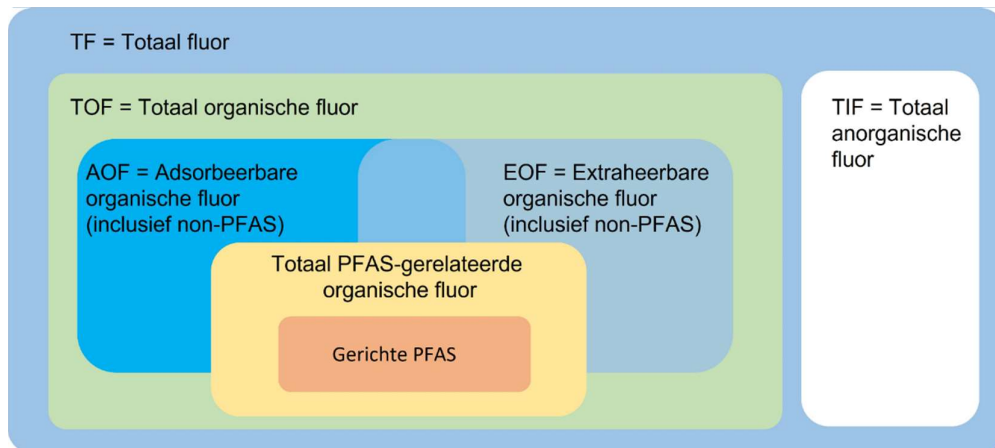
GPC is geen geschikte methode voor opzuivering			De verdere stappen uitvoeren met niet-gezuiverde extracten	
AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
			X	
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
	X			

5.3. TAAK 3 - ONTWIKKELEN VAN EEN CIC-METHODE VOOR DE BEPALING VAN HET TOF-GEHALTE EN HET EOF-GEHALTE

Over het algemeen is de meest gebruikte detectiemethode voor de bepaling van **PFAS** vloeistofchromatografie met tandem massaspectrometrie (LC-MS/MS). Deze methoden zijn bewezen en betrouwbaar voor *targetanalyse*, maar zijn *beperkt tot een gelimiteerd aantal PFAS-componenten* en dus ontoereikend om een volledig beeld te geven van de **PFAS**-contaminatie. En gezien het stijgend aantal componenten zijn deze methoden onvoldoende om aan de toenemende vraag naar **PFAS**-monitoring te voldoen. Daarom wordt er gezocht naar een manier om de **PFAS** in beeld te brengen via de bepaling van het organisch fluor gehalte.

Het totaal organisch fluor – **TOF** – is de som van alle organisch gebonden fluor en is gelijk aan het totaal fluor (TF) verminderd met het anorganisch fluor (TIF). Het TOF-gehalte zal dus ook niet **PFAS** gerelateerd fluor bevatten. Het extraheerbaar organisch fluor – **EOF** – is het fluor gemeten na destructie van het extract. Verschillende solventen zijn mogelijk voor de extractie.

Combustion ionen chromatografie (CIC) kan een oplossing bieden voor de screening van adsorbeerbaar organisch fluor (AOF) en/of EOF. Op deze manier kan men een beeld krijgen van de TOF-contaminatie voor er specifieke **PFAS** targetanalyses uitgevoerd worden.



Combustion ionen chromatografie (CIC)

Elementanalyse met ionenchromatografie (IC) vereist heldere vloeistofstalen, waardoor staalvoorbereiding noodzakelijk is voor de meeste stalen. Traditionele methoden voor de bepaling van halogenen en zwavel maken gebruik van manuele technieken (zoals bom, microgolf, schoniger ...) die tijdrovend zijn en nadelen als veiligheid, matrixeffecten en datakwaliteit met zich meebrengen.

De combinatie van combustion en ionenchromatografie in één systeem (CIC) laat inline staalvoorbereiding toe en maakt het mogelijk om verschillende halogenen en zwavel te bepalen met één destructie en één meting en dit geheel te automatiseren, zowel voor vaste stoffen als voor vloeistoffen en zelfs gassen. CIC breidt op die manier het gebied van IC uit tot alle soorten brandbare stalen.

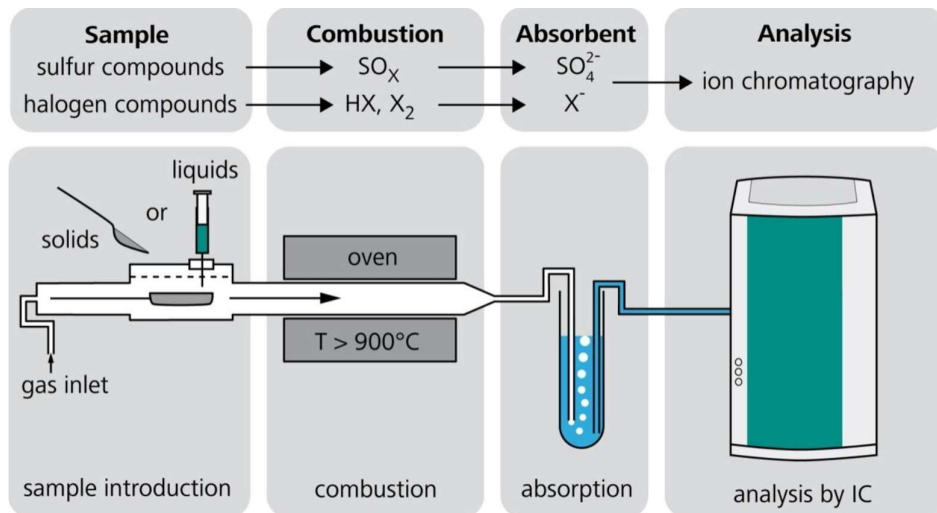
COMBUSTION

De combustion opstelling bestaat uit een staalintroductiesysteem, een pyrolyse oven en een absorptiemodule. De staalintroductie kan gebeuren vertrekkende vanuit vaste stalen of vanuit vloeistofstalen, gebruik makend van een specifieke autosampler. De staalhoeveelheid is

afhankelijk van het type en bedraagt max. 50 à 100 mg. Voor vloeistoffen bedraagt dit ongeveer 100 µl.

Het staal wordt in een "vlootje" in de oven gebracht, die temperaturen aankan tot 1100°C. Hier gebeurt de (hydro)pyrolyse met Ar en O₂ (en H₂O). Ar-gas wordt toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen. Daarna wordt O₂-gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig). De toevoeging van water vermindert de corrosie van de glasbuis door HF. In bepaalde gevallen zijn keramische buizen beschikbaar voor heel corrosieve stalen, omdat alkalimetalen zoals Na, Ca, Mg kunnen reageren met SiO₂ en zo de glasbuis aantasten. Het is belangrijk dat de verbranding in de oven op een gecontroleerde en efficiënte manier gebeurt, om roetvorming te vermijden en een volledige verbranding te bekomen. Afhankelijk van het systeem wordt dit op een andere manier ingevuld. Een mogelijkheid (metrohm) is om de verbranding te controleren met een flame sensor, welke het licht meet van de pyrolyse oven en op deze wijze de snelheid van introductie regelt op basis van de lichtintensiteit. Een andere mogelijkheid is een systeem (a1-envirosciences) dat is uitgerust met twee temperatuurzones, waarbij de eerste op een lagere temperatuur ingesteld staat. Om roetvorming te voorkomen wordt de snelheid van introductie aangepast om (visueel) de verbranding te controleren. Na de passage in de oven komen de verbrandingsproducten van SO_x en HX automatisch in contact met de absorptie oplossing.

De absorptiemodule zorgt ervoor dat de verbrandingsgassen (gevormd in de combustion oven) worden geabsorbeerd. De absorptie vessel is hierbij gevuld met absorptievloeistof en via een inlet komt de flow Ar en O₂ binnen. De oplossing wordt vervolgens geïnjecteerd in een ionenchromatograaf.



(Bron Metrohm)

Een aandachtspunt dat onderzocht dient te worden is de heterogeniteit van de textielstalen (in combinatie met de beperkte staalhoeveelheid voor introductie) en het eventueel homogeniseren (cryogeen vernalen) van de stalen voorafgaand aan de introductie in de pyrolyse oven. Indien dit praktisch niet haalbaar is kunnen eventueel verschillende metingen uitgevoerd worden en kan het gemiddelde worden berekend.

Een belangrijk aspect bij het gebruik van de CIC is de optimale tijd van de analyse. Terwijl de IC-meting gebeurt kan het volgende staal reeds geïntroduceerd worden in de pyrolyse oven.

Het systeem kan tevens uitgerust worden met een carrousel, waardoor de introductie geautomatiseerd kan worden wat ook de gebruiksvriendelijkheid te goede komt.

IONEN CHROMATOGRAPHIE (IC)

Ionenchromatografie (IC) is een chromatografische methode ontwikkeld midden jaren zeventig. Een manier om stoffen te scheiden en te analyseren op basis van hun ionaire eigenschappen. Het is enigszins te vergelijken met HPLC.

IC is gebaseerd op het scheiden van stoffen door middel van ladingsverschillen. Het hart van het IC-systeem is de kolom. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen de stationaire fase van de kolom en de mobiele fase. De stationaire fase zorgt voor de selectiviteit, gebaseerd op verschillende polariteiten en functionele groepen. De mobiele fase is gewoonlijk een waterige oplossing die het staal oplost en transporteert door de analyse. De mobiele fase kan verschillen al naar gelang de toepassing en de stationaire fase (pos of neg geladen), de ionen zijn dan zuur- of basederivaten. De scheiding zelf gebeurt door ionenuitwisseling: dat wil zeggen dat de analieten in het staal gaan wedijveren met de eluens ionen om te reageren met de functionele groepen op de stationaire fase. We onderscheiden twee types: anion- en kation uitwisselingschromatografie. De scheiding gebeurt op basis van de lading/grootte ratio. Stoffen met een lage ladingsdichtheid (bv. bromide) zal langer vastgehouden worden en kan zo gescheiden worden van stoffen met een hoge ladingsdichtheid (bv. fluoride). De kolommen van de ionenwisselaar kunnen na gebruik weer geregenereerd worden door in het geval van anionen te spoelen met een sterk basische oplossing.

De standaard detectiemethode bij IC is geleidbaarheid. Daarbij wordt de elektrische geleidbaarheid gemeten van ionen in een oplossing, door een elektrisch veld aan te leggen tussen twee elektroden in een doorstroomcel. De ionen migreren vervolgens in dit veld, anionen naar anode, kationen naar kathode. De elektrische weerstand van de oplossing wordt gemeten. Het is moeilijk om het totale signaal van de te meten component te herkennen wegens de aanwezige ionen en ionische deeltjes in het staal, want de som wordt gemeten van de geleidbaarheid van het staal ion en het eluens ion. Daarom wordt vaak een suppressor of ionenonderdrukker gebruikt om de achtergrondgeleidbaarheid van de mobiele fase te verminderen, waardoor het achtergrondsignaal heel laag wordt. Op die manier worden betere detectielimieten gehaald. De suppressor ligt tussen de analytische kolom en de detector. Hij wisselt de counter ionen van het staal en het eluens. Bij anionanalyses zorgt een ionenonderdrukker ervoor dat de mobiele fase geneutraliseerd wordt. Hierbij neemt het geleidingsvermogen van de mobiele fase af terwijl het geleidingsvermogen van het monster toeneemt.

Analyse fluor

Voor de scheiding van halogenen waaronder fluoride wordt gebruik gemaakt van anion exchange. De anion exchange kolom beschikt over positief geladen functionele groepen (bv. quaternaire amine groepen). Het anion analyse eluens is een waterige alkaline oplossing (bv. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, Na_2CO_3 , NaOH , KOH ...). Ook zal hier suppressie worden toegepast.

5.3.1. ACTIE 3.1 – ANALYSE VAN VASTE STALEN MET CIC

5.3.1.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel voorziet in de aankoop van een CIC-toestel in 2023	Hier zullen de vaste stalen gebruikt worden die werden verkleind in actie 1.1	Onderzoeker: 6.50 MM Techniker: 6.00 MM

5.3.1.2. BESCHRIJVING

In deze taak worden de fijnverknijpte of vernalen stalen rechtstreeks in het vlootje gebracht om zo geanalyseerd te worden met de combustion ionenchromatografie. Het voordeel van de introductie van vaste stalen is dat alle perfluorcomponenten, ook de polymere **PFAS**-structuren mee zullen bepaald worden. Op deze manier kan het **totaal organisch fluorgehalte** geanalyseerd worden.

5.3.1.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Na deze actie is duidelijk of de CIC-methode geschikt is voor de bepaling van het TOF-gehalte van vaste stalen en dus al of niet wordt voorgesteld om op te nemen in de norm.	Geschikte instelparameters: tijd voor verbranding, temperatuur van combustion, type kolom, materiaal van het vlootje (kwarts of keramisch)

5.3.1.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING	MAATREGELEN
Er treedt geen volledige verbranding op.	Beter homogeniseren van het teststaal door bv. cryogeen te vernalen. Aanpassing van tijd of temperatuur van de verbranding
De vooropgestelde limieten worden niet gehaald (eg 10mg/kg).	Staalhoeveelheid verhogen. Overschakelen naar extracten i.p.v. vaste stalen.
Aanwezigheid van andere halogenen die aanwezig zijn in grote hoeveelheden (bv Br in brandwerend textiel of Cl in PVC gecoat textiel) verstoren de detectie van F dat in lage concentratie aanwezig is.	We zijn ons ervan bewust dat dit een groot risico is. We zullen dergelijke complexe materialen onderzoeken in een tweede biënnale.

AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
			X	
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
	X			

5.3.2. ACTIE 3.2 ANALYSE VAN VLOEIBARE STALEN MET CIC

5.3.2.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel voorziet in de aankoop van een CIC-toestel in 2023	Hier zullen de extracten gebruikt worden die werden opgezuiverd in Taak 2.	Onderzoeker: 6.00 MM Techniker: 5.00 MM

5.3.2.2. BESCHRIJVING

Een andere benadering is de vaste stalen niet rechtstreeks te gaan analyseren met CIC, maar voorafgaandelijk aan de analyse een extractie uit te voeren op deze vaste stalen. Daarvoor zullen de textielmaterialen ook eerst fijn verknijpt worden of vermalen worden. Er zal met de extractie getracht worden om zoveel mogelijk perfluorcomponenten (ook de telomeer- en polymeerstructuren) te extraheren. Daarvoor zullen de extractieparameters in taak 1 verfijnd worden. Nadien kan er ook nog een opzuiveringsstap volgen zodat de staalextracten helder zijn vooraleer ze in het vlotje vervaardigd uit kwartsglas geïnjecteerd worden. Op deze manier kan het **extraheerbaar organisch fluorgehalte** geanalyseerd worden.

5.3.2.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Na deze actie is duidelijk of de CIC-methode geschikt is voor de bepaling van het TOF-gehalte van extracten en dus al of niet wordt voorgesteld om op te nemen in de norm.	Geschikte instelparameters: tijd voor verbranding, temperatuur van combustion, type kolom, materiaal van het vlotje (kwarts of keramisch)

5.3.2.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING		MAATREGELEN		
De vooropgestelde limieten worden niet gehaald (eg 10mg/kg)		Staalhoeveelheid verhogen voor extractie. Verdere opconcentratie van de extracten.		
Aanwezigheid van andere halogenen die aanwezig zijn in grote hoeveelheden (bv Br in brandwerend textiel of Cl in PVC gecoat textiel) verstoren de detectie van F dat in lage concentratie aanwezig is.		We zijn ons ervan bewust dat dit een groot risico is. We zullen dergelijke complexe materialen onderzoeken in een tweede biënnale.		
AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
		X		
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
	X			

5.4. TAAK 4 - EVALUATIE GLOBALE MEETPROCEDURE VOOR EEN AANTAL (SEMI-) INDUSTRIËLE TESTSTALEN

In dit werkpakket wordt de globale meetprocedure van staalvoorbereiding tot CIC-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.

5.4.1. ACTIE 4.1 - LABORATORIUM TESTSTALEN

5.4.1.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel beschikt over de nodige kennis en apparatuur voor de aanmaak van laboratorium teststalen.	Input van de analyseparameters uit TAAK 3.	Onderzoeker: 1.75 MM Techniker: 4.50 MM

5.4.1.2. BESCHRIJVING

Centexbel zal 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 geïsoleerde 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 fouldruidruk 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 uithardings temperatuur, droog- en uithardings tijd ...) van de coating gevarieerd worden.

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

5.4.1.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Geen.	De resultaten van de actie zullen aantonen of de opgebrachte hoeveelheid fluor wordt teruggevonden. De actie is bedoeld als bevestiging van de methodiek opgesteld in TAAK 3.

5.4.1.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING	MAATREGELEN

De aangemaakte stalen bevatten geen voldoende, verscheidene PFAS substanties.		Navragen bij leveranciers van water- en olieafstotende behandelingen.		
AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
	X			
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
X				

5.4.2. ACTIE 4.2 - INDUSTRIËLE TESTSTALEN

5.4.2.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel heeft goede relaties met de textiel-bedrijven voor het aanleveren van water-afstotend en/of olie-afstotend textiel.	Input van de analyse-parameters uit TAAK 3.	Onderzoeker: 1.75 MM Techniker: 3.00 MM

5.4.2.2. BESCHRIJVING

Via contacten met bedrijven zullen industriële teststalen bekomen worden, die behandeld zijn met diverse types van olie en/of waterafstotende finish. Een breed gamma aan textielstalen wordt bekeken: weefsels, breisels en non-wovens 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.

5.4.2.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
Geen.	De resultaten van deze actie zullen aantonen of de op punt gestelde methodiek geschikt is voor industriële stalen en zal op die manier al aangeven in welke mate andere producten kunnen interfereren (thema van een vervolgiënnale).

5.4.2.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING		MAATREGELEN		
De commerciële stalen bevatten geen PFAS substanties		Gebruik maken van laboratoriumstalen		
AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
			X	X
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
	X			

5.5. TAAK 5 - INTERLABORATORIUMTESTEN - VERGELIJKBAARHEID

In navolging van taak 4 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.

5.5.1. ACTIE 5.1
5.5.1.1. INPUTS

PRIMAIRE	TUSSENTIJDSE	MIDDELEN
Centexbel heeft in het verleden frequent deelgenomen aan interlaboratorium testen of ze zelf georganiseerd	Input van de analyse-parameters uit TAAK 3.	Onderzoeker: 1.25 MM Techniker: 1.50 MM

5.5.1.2. BESCHRIJVING

Onder optimale condities, bepaald in taak 4, 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.

5.5.1.3. OUTPUTS

NORMATIEVE	TUSSENTIJDSE
De reproduceerbaarheid en robuustheid van de methode zal hier tot uiting komen en mee bepalen of deze methode geschikt is om in de norm op te nemen.	Verfijning van de parameters die in Taak 3 werden vastgelegd.

5.5.1.4. COMPLEXITEIT EN RISICO'S

BESCHRIJVING			MAATREGELEN	
De resultaten zijn niet voldoende reproduceerbaar.			Methodeparameters nakijken en daar waar nodig extra aanpassen. Overleg met de toestelleveranciers.	
AUTO-EVALUATIE VAN HET INHERENTE RISICO				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
			X	
AUTO-EVALUATIE VAN HET RISICO NA DE GENOMEN MAATREGELEN				
BEPERKT	MIDDELMATIG	GROOT	ZEER GROOT	UITERMATE GROOT
X	X			

6. ONDERZOEKSPLOEG

NAAM VOORNAAM	ONDERZOEKER/ TECHNIEKER	DIPLOMA'S EN NUTTIGE ERVARING	ROL
	O	HOOFD CHEMISCH LAB [IR SCHEIKUNDE]	PROJECT MANAGEMENT
	O	TECHNISCH WETENSCHAPPELIJK MEDEWERKER CHEMISCH LABORATORIUM [DR WETENSCHAPPEN]	LEIDING ONDERZOEK EXTRACTIE, COMBUSTION IONENCHROMATOGRAPHIE VOOR EOF ANALYSE, (SEMI-) INDUSTRIËLE STALEN EN INTERLABOTESTEN
	O	TECHNISCH WETENSCHAPPELIJK MEDEWERKER CHEMISCH LABORATORIUM [DR. BIOMEDISCHE WETENSCHAPPEN]	LEIDING ONDERZOEK STAALNAME VERKLEINEN, OPZUIVERING & COMBUSTION IONENCHROMATOGRAPHIE VOOR TOF ANALYSE
	T	LAB TECHNOLOOG CHEMISCH LABORATORIUM [GRADUAAT TEXTIEL]	UITVOERING COMBUSTION IONENCHROMATOGRAPHIE VOOR EOF ANALYSE
	T	LABORANT CHEMISCH LABORATORIUM [BACHELOR CHEMIE]	UITVOERING COMBUSTION IONENCHROMATOGRAPHIE VOOR TOF ANALYSE
	T	LABORANT CHEMISCH LABORATORIUM [BIOTECHNISCHE WETENSCHAPPEN]	UITVOERING OPZUIVERING: SPE & GPC
	T	LAB TECHNOLOOG CHEMISCH LABORATORIUM [BACHELOR AGRO- EN BIOTECHNOLOGIE]	UITVOERING STAALNAME & -VOORBEREIDING: VERKLEINEN, EXTRACTIE
	T	LAB TECHNOLOOG COATING PLATFORM [BACHELOR CHEMIE]	UITVOEREN AANMAAK LABORATORIUM STALEN

7. VERSPREIDING VAN DE RESULTATEN

7.1. BIJ DE LEDEN

De resultaten van het onderzoek zullen aan de textielbedrijven en (aanverwante) chemiebedrijven worden meegedeeld via de bestaande distributiekkanalen bij Centexbel: nieuwsbrieven, events (ontbijtsessies, horizon verkenningen), congressen en social media.

Er zal een specifieke gebruikerscommissie opgezet worden van bedrijven die interesse hebben om mee te werken aan dit prenormatief onderzoek. Er zullen verschillende mogelijkheden zijn voor deze medewerking, zoals het aanleveren van stalen met water- en/of olieafstotende eigenschappen (bv. meubelstoffen, tapijt, bescherm- en werkkledij).

7.2. BIJ ANDERE ECONOMISCHE ACTOREN

Naar andere economische spelers zullen onze resultaten worden verspreid en dit via nationale en internationale conferenties, evenals via uitnodigingen om deel te nemen aan informatiedagen georganiseerd door Centexbel.

Een ander belangrijk kanaal voor het verspreiden van de resultaten is via Europese standaardisatie. Centexbel neemt actief deel aan de CEN- en ISO-commissies die zich met dit thema bezighouden. De resultaten zullen rechtstreeks in deze comités worden verspreid met het doel een Europese norm op te stellen.

Anderzijds is Centexbel een van de OEKO-TEX® testlaboratoria. Ook daar zal Centexbel de bekomen resultaten voorstellen en overleggen met de andere OEKO-TEX® testlaboratoria.

8. ECONOMISCHE RELEVANTIE VAN HET PROJECT

8.1. DOELGROEPEN

SECTOREN		BIJDRAGE AAN DE SECTOR				
		AUTO-EVALUATIE				
	BESCHRIJVING	MATIG	GROOT	AANZIENLIJK	VERANTWOORDING	ECONOMISCHE CIJFERS
A	Textielproducenten				De bedrijven die baat hebben van de resultaten zijn zij die hun producten - Oeko-Tex certifiëren: een 350-tal Belgische bedrijven hebben niet minder dan een 400-tal Oeko-Tex certificaten. - Op de Californische markt: zetten. Het is niet makkelijk hen in kaart te brengen maar het gaat over alle matrastijkproducenten, vele tapijtproducenten, een aantal interieurtextiel en technisch textielproducenten. We schatten dat het over een totaal van 50-tal bedrijven gaat.	De textielomzet steeg in 2021 met 14,8 % t.o.v. 2020, tot 4,6 miljard euro. Daar de afzetprijzen gemiddeld met 3,6 % stegen, kende de productie in volume een stijging met 10,8 %. Maar omdat de textielomzet ingevolge de coronacrisis in 2020 met 7,9 % daalde, lag de omzet in 2021 slechts 5,7 % hoger dan vóór de pandemie. In het vierde kwartaal van 2021 kreeg de omzet te kampen met bevoorradingsproblemen, kostenstijgingen en het einde van de trend naar interieurvernieuwing.⁶ Interieurtextiel (tapijt, matrastijk meubelstof, ...) is met een aandeel van 41% de tweede belangrijkste subsector in de textielindustrie in België (na technisch textiel). Het gaat over 152 bedrijven die een omzet van 1,9 miljard euro realiseerde in 2021 en die 8674 mensen tewerkstellen. Deze subsector kende een toename van 8% in volume. De Belgische tapijtsector is de tweede belangrijkste ter wereld, maar ook in de sector van de matrasstoffen genieten de Belgen wereldfaam.

⁶ <https://www.fedustria.be/over-fedustria/cijfers/textielindustrie>

PRENORMALISATIE TOELAGEAANVRAAG

E64100 6-16 N V3 p.39/50

					De sector van de zetel- en decoratiestoffen telt een 40-tal kmo's met een omzet van zowat 120 miljoen euro en ca. 800-tal medewerkers. Verder is er ook nog het segment van het huishoudtextiel met een omzet van ca. 50 miljoen euro, met o.a. een belangrijke speler in badstof. Technisch Textiel is een heel diverse groep van producten. Deze subsector heeft een aandeel van 43% binnen de globale textielsector. Deze subsector bestaat uit 79 bedrijven die een omzet van 2,2 miljard euro realiseren met 7147 werknemers. Deze groep kende een toename van 14% in volume in 2021. In het algemeen bestaat de textielsector uit meer dan 85% uit KMO's.
B	Formulateurs			Dit zijn chemische bedrijven die formuleringen aanmaken op maat van de textielbedrijven waarbij ze gebruikmaken van specifieke chemicaliën. Zij maken bv formuleringen voor het water- en olieafstotend maken van textiel	Er zijn geen specifieke cijfers bekend hoeveel formulators er zijn België. We gaan uit van een 10 à 20-tal ondernemingen actief zijn in het maken en aanleveren van textielformuleringen. De meeste van deze bedrijven zijn kleine ondernemingen (<50 werknemers).
C	Test laboratoria			Testlaboratoria zullen een genormeerde methode kunnen aanbieden aan hun klanten wat ertoe zal leiden dat meer bedrijven kunnen voldoen aan de Oeko-Tex vereisten	

8.2. BIJDRAGE VOOR DE KMO'S**8.2.1. CIJFERS**

Zowel de textielsector als de formulators bestaan grotendeels uit KMO's. – zie economische cijfers in de tabel onder 8.1 Doelgroepen

8.2.2. SPECIFIEKE BIJDRAGE VOOR DE KMO'S

De sectoren waarop dit project zich richt, zijn sectoren waarin KMO-bedrijven enerzijds niet over de financiële middelen en tijd beschikken om dit soort onderzoek te doen. Anderzijds, de gespecialiseerde analyseapparatuur die hier wordt gebruikt is tevens geen standaarduitrusting die bij de bedrijven (in het bijzonder de KMO's) aanwezig is.

Het kunnen voldoen aan de richtlijnen van REACH, OEKO-TEX® of de wetgeving van California is belangrijk voor de bedrijven. Het niet kunnen voldoen betekent immers een verlies van afzetmarkt.

AUTO-EVALUATIE	MATIG	GROOT	AANZIENLIJK
SPECIFIEKE BIJDRAGE VOOR DE KMO'S			X

8.3. BIJDRAGE AAN INNOVATIE**8.3.1. AANWEZIGHEID VAN INNOVATIE IN DE DOELGROEPEN**

De doelgroepen die hier beoogt worden bestaan uit bedrijven die heel wat ervaring hebben met het functionaliseren van textiel.

- Hetzij als toeleverancier van de benodigde formulaties: deze bedrijven dienen steeds de richtlijnen van REACH goed op de voet te volgen en tijdig de nodige alternatieven te vinden. Daarnaast kunnen zij gebruik maken van het OEKO-TEX® ECO PASSPORT wat aangeeft aan hun klanten dat hun producten OEKO-TEX®-approved zijn voor toepassing in het product van de klant.
- Hetzij de textielbedrijven zelf die afhankelijk van de subsector heel wat nabehandelingen (waaronder water- en olieafstoting) uitvoeren op hun textiel om aan de nodige vereisten te voldoen van de klant.

AUTO-EVALUATIE	MATIG	GROOT	AANZIENLIJK
AANWEZIGHEID VAN INNOVATIE		X	

8.3.2. STEUN DIE DE TOEKOMSTIGE NORM ZOU BIEDEN AAN INNOVATIE

De norm zal toelaten aan de bedrijven om aan te tonen dat hun textielproduct conform de regelgeving is (REACH en California wetgeving) alsook voldoet aan de OEKO-TEX® vereisten.

In de voorbije jaren hebben de textielbedrijven reeds alternatieven gezocht voor de gebande fluorcarbonen (bv. C8). Echter voor olieafstoting worden geen goed alternatieven gevonden, tenzij andere fluorverbindingen (geen fluorcarbonen) worden gebruikt. Het is best mogelijk dat textielbedrijven hier niet van op de hoogte zijn. Het kunnen meten van het TOF-gehalte zal hen deze informatie kunnen bezorgen waarmee ze op hun beurt ook naar de klant kunnen stappen.

In geval het huidig gebruikt product niet voldoet, zal opnieuw onderzoek moeten verricht worden naar alternatieve, fluorvrije behandelingen waarbij aspecten zoals o.a. concentraties, applicatiemethode, effecten door combinatie met andere eigenschappen (bv. brandvertraging) moeten onderzocht worden.

AUTO-EVALUATIE	MATIG	GROOT	AANZIENLIJK
STEUN AAN INNOVATIE		X	

8.4. INTERNATIONALE CONCURRENTIE

Gezien dit dossier inspeelt op wijzigende regelgeving of vereisten van OEKO-TEX® is Centexbel uiteraard niet de enige die op zoek gaat naar een geschikte meetmethode. Echter, Centexbel heeft een enorme chemische expertise op vlak van textiel en is niet aan zijn proefstuk toe om complexe analysemethodes in te zetten om te komen tot een goed resultaat betreffende identificatie en kwantificering van schadelijke substanties. Getuige hiervan zijn de succesvolle prenormdossiers PN PFOA en PN FR.

In het prenorm dossier – *Bepaling van PFOS-PFOA perfluorverbindingen* (PN PFOA | CCN-NBN-PN16A02) werd een methode op punt gesteld voor de bepaling van diverse specifieke perfluorverbindingen die werd uitgewerkt in TC 248 WG 26 en gepubliceerd in 2022:

- EN 17681-1:2022: Textiles and textile products - Organic fluorine - Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography - *onder revisie voor een update van de componentenlijst*
- EN 17681-2:2022: Textiles and textile products - Organic fluorine - Part 2: Determination of volatile compounds by extraction method using gas chromatography

In het prenorm dossier – *Bepaling van fosfor- en halogeenhoudende brandvertragers in textiel* (PN FR | CCN/PN/NBN-952) werd een methode op punt gesteld voor de bepaling van diverse brandvertragers die werd uitgewerkt in TC 248 WG 26:

- ISO 17881-1:2016 Textiles – determination of certain flame retardants – Part 1: Brominated flame retardants⁷
- ISO 17881-2:2016 Textiles – determination of certain flame retardants – Part 2: Phosphorus flame retardants⁸
- ISO 17881-3:2018 Textiles – determination of certain flame retardants – Part 3: Chlorinated paraffin flame retardants⁹

⁷ [ISO 17881-1:2016 Textiles — Determination of certain flame retardants — Part 1: Brominated flame retardants](#)

⁸ [ISO - ISO 17881-2:2016 - Textiles — Determination of certain flame retardants — Part 2: Phosphorus flame retardants](#)

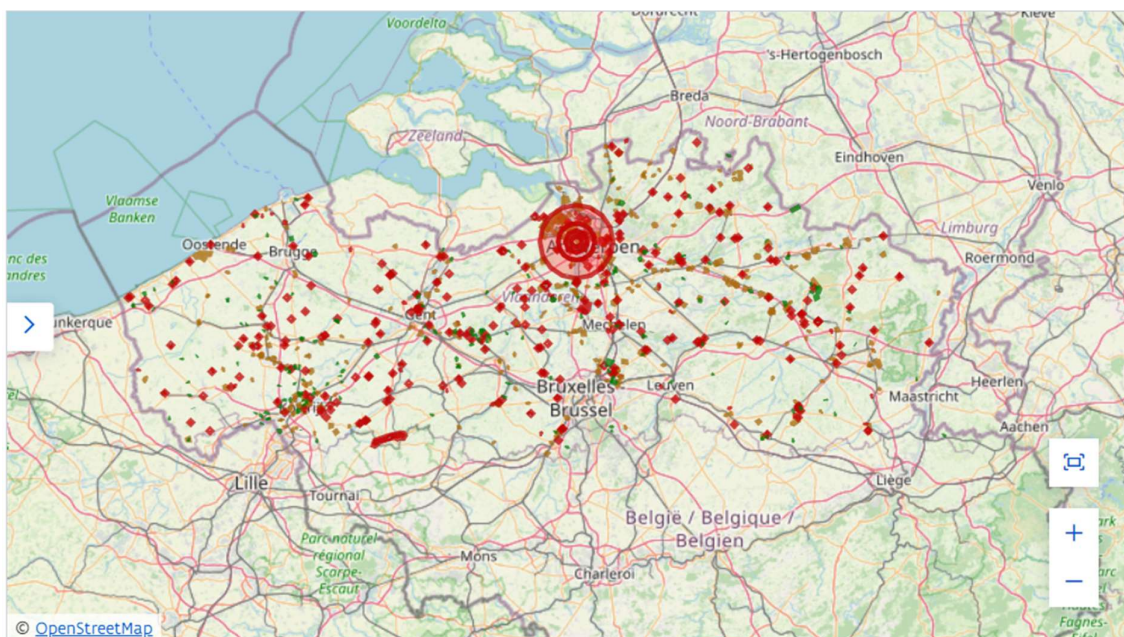
⁹ [ISO/TR 17881-3:2018 Textiles — Determination of certain flame retardants — Part 3: Chlorinated paraffin flame retardants](#)

AUTO-EVALUATIE	MATIG	GROOT	AANZIENLIJK
INTERNATIONALE CONCURRENTIE		X	

9. MAATSCHAPPELIJKE RELEVANTIE VAN HET PROJECT

9.1. BIJDRAGE AAN HET MILIEU

Het hoeft geen betoog dat geperfluoreerde verbindingen (de 'forever chemicals') zeer persistentie zijn en niet afbreken in het milieu. Voor Vlaanderen werd bijvoorbeeld een mapping gedaan van de aanwezigheid van **PFAS** in de bodem (zie kaart).



<https://www.vlaanderen.be/pfas-vervuiling/maatregelen-per-gemeente>

Men is zich hier al lang van bewust; sinds jaar en dag werden geperfluoreerde verbindingen (**PFAS** en de gerelateerde FC's) systematisch uit de markt gehaald, startende met de lange-keten moleculen tot momenteel de C8 fluorcarbonen, en niet langer in textiel gebruikt. Ook de kortere keten moleculen (C6 & C4) staan onder druk en zullen in de toekomst door REACH worden verboden.

Geperfluoreerde organische verbindingen zijn erkend als persistente organische verontreinigende stoffen aanwezig in het milieu, voedsel en levende organismen. Analytische methoden werden ontwikkeld om ze te bepalen; ze richten zich echter louter op de bepaling van bepaalde geperfluoreerde verbindingen, maar de specifieke verbindingen zijn slechts een deel van alle organische fluorverbindingen die aanwezig zijn in milieu- of biologische monsters. Er is een consensus onder wetenschappers dat analyse van totaal organisch fluor (TOF) een beter totaalbeeld geeft van de **PFAS**-impact en dat daarom een verbeterde aanpak van deze analyse nodig is.

AUTO-EVALUATIE	MATIG	GROOT	AANZIENLIJK
MILIEUBIJDRAGE			X

9.2. BIJDRAGE AAN DE BURGERS (*Veiligheid van de consumenten en van de werknemers, aanpassing ten gunste van bepaalde categorieën van zwakkere burgers, ...*) De **PFAS-problematiek** is in België ondertussen goed bekend alsook de impact ervan op de burgers. De effecten variëren naargelang de onderzochte soort **PFAS**, maar zijn vooral: beperking of ontregeling van de immuuniteit, verstoring van de hormoonbalans, verstoring van de leverfunctie. **PFAS** stapelen zich op in het menselijke lichaam en breken enorm traag af. Die factoren bepalen mee de toxiciteit van **PFAS**.

AUTO-EVALUATIE	MATIG	GROOT	AANZIENLIJK
BURGERLIJKE BIJDRAGE			X

10. LINK MET ANDERE PROJECTEN

10.1. PRENORMATIEVE PROJECTEN

In een vorig prenorm dossier – Bepaling van PFOS-PFOA perfluorverbindingen (PN PFOA | CCN-NBN-PN16A02) werd een methode op punt gesteld voor de bepaling van diverse perfluorverbindingen. Deze methode werd uitgewerkt in TC 248 WG 26 en gepubliceerd in 2022 als:

- EN 17681-1:2022: Textiles and textile products - Organic fluorine - Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography
- EN 17681-2:2022: Textiles and textile products - Organic fluorine - Part 2: Determination of volatile compounds by extraction method using gas chromatography

De EN 17681-1 is wel opnieuw onder revisie voor een update van de componentenlijst.

10.2. ANDERE FEDERALE PROJECTEN

Niet van toepassing.

10.3. EUROPESE PROJECTEN

Centexbel heeft in het verleden een aantal projecten uitgevoerd waarbij alternatieven werden gezocht voor de fluorcarbonen die in textiel gekend zijn voor hun goede water- en olieafstotende eigenschappen.

- Cornet project “Ecodwor – Ecological durable water and oil repellency” – 2017-2019 – HBC.2016.0295
- Interreg V France-Wallonie-Vlaanderen project “Duratex – vlekwerend en antibacterieel textiel voor duurzame toepassingen in bouw en architectuur” – 2016-2020 – 1.1.59

10.4. GEWESTELIJKE PROJECTEN

Het hierboven vermelde Cornet project “EcoDWOR” is een projecttype dat wordt uitgevoerd met internationale partners maar dat gesteund wordt door VLAIO; vandaar dat het ook hieronder kan gecatalogeerd worden.

10.5. ANDERE PROJECTEN

Niet van toepassing.

11. BIJLAGEN

**11.1. SYNTHES VAN DE ORIËNTATIESTUDIE EN/OF VAN DE VORIGE BIËNNES (max 2
pagina's)**

Niet van toepassing

11.2. LEXICON

NL	FR	EN	TOELICHTING

11.3. LIJST VAN DE AFKORTINGEN

AFKORTINGEN	BETEKENIS
CIC	Combustion ionen chromatografie
PFAS	Poly- en perfluoralkylstoffen
PFOS	Perfluorooctaansulfonzuur
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals
TOF	Totaal Organisch Fluor
TF	Totale Fluor
EOF	Extraheerbare organische fluor
AOF	Adsorbeerbare organische fluor
RSL	Restricted Substance List
PFC	Perfluorcomponenten
FC	Fluorcarbonen
SPE	Solid-Phase Extraction
GPC	GelPermeatieChromatografie
PLE	Pressurised Liquid Extraction

11.4. INTENTIEVERKLARINGEN

LIJST	
NR.	AUTEUR VAN DE VERKLARING
1	Maes Dyeing & Finishing
2	BekaertDeslee
3	Belysse
4	Vertexco
5	Nanex
6	Devan Chemicals

11.5. ANDERE INLICHTINGEN

Niet van toepassing.