



Application Note AN-CIC-033

Überwachung von PFAS in Wasserquellen

Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) in wässrigen Matrices nach US EPA-Methode 1621

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), eine Gruppe von Tausenden organischen Molekülen, werden in verschiedenen Industrien weit verbreitet (z. B. als Tenside für filmbildende Schäume oder als Imprägniermittel für Verpackungen) [1,2]. Aufgrund ihrer extremen Persistenz werden sie als "Ewigkeitschemikalien" bezeichnet, die sich in der Umwelt anreichern und biomagnifizieren [3]. Negative Auswirkungen auf die Gesundheit haben Regierungs- und Normungsgremien dazu gezwungen, Maßnahmen gegen die schädlichsten PFAS zu ergreifen. Die Bestimmung des Non-Target Summenparameters AOF (adsorbierbares organisches Fluor, auch adsorbierbares organisch gebundenes Fluor genannt) ist ein einfacher, unkomplizierter Weg,

um nach PFASs zu screenen. AOF ist ein Summenparameter, der ein breites Spektrum von Organofluorverbindungen abdeckt. Auf der Grundlage desselben Prinzips, d.h. Adsorption organischen Fluors an Aktivkohle, pyrohydrolytische Verbrennung und der Bestimmung von Fluor durch Ionenchromatographie, haben die Normungsgremien U.S. EPA (U.S. EPA Methode 1621), DIN (DIN 38409-59) und ISO (ISO 18127) geeignete analytische Ansätze entwickelt, um einen Screening-Wert für "gesamt" PFAS in wässrigen Matrices zu schätzen. Diese Application Note beschreibt den analytischen Ansatz zur AOF-Analyse mittels der Kombination von **pyrohydrolytischer Verbrennung** und **Ionenchromatographie (CIC)**.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Drei verschiedene wässrige Umweltproben - ein Oberflächenwasser und zwei Abwässer - wurden wie unten beschrieben auf ihren AOF-Gehalt untersucht. Im Gegensatz zu anderen adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (d.h. Chlor - AOCl, Brom - AOBr und Iod - AOI) ist es für die Bestimmung von AOF entscheidend, dass die Proben einen neutralen pH-Wert aufweisen, um die Absorption von anorganischem Fluor zu verhindern. Daher wurde jede 100-mL-Probe mit 0,5 mL einer 2 mol/L Natriumnitratlösung vorbehandelt. Die Adsorption der Organofluorverbindungen erfolgte auf Aktivkohle in einem automatisierten Probenvorbereitungsschritt (APU sim, Analytik Jena).

Die Automatisierung standardisiert die Vorbereitungsmethode, was zu einer hervorragenden Reproduzierbarkeit führt und einen hohen Probendurchsatz ermöglicht. In diesem Schritt werden zwei in Reihe geschaltete Aktivkohlekartuschen mit 100 mL Probe mit einer Flussrate von 3 mL/min gespült. Nach der Adsorption werden die beiden Kohlenstoffkartuschen mit 25 mL einer 0,01 mol/L Natriumnitratlösung bei einer Flussrate von 3 mL/min gewaschen. Nach Beendigung der Probenvorbereitung wird der gesamte Inhalt der beiden Kartuschen zur Analyse mittels CIC in zwei separate Keramikscheffchen überführt.

DURCHFÜHRUNG

Die Aktivkohle, die alles adsorbierbare organisch gebundene Fluor enthält, wird durch pyrohydrolytische Verbrennung analysiert. Das CIC-System besteht aus einem Autosampler für feste Proben, einem Combustion-Modul, einem Absorbermodul und einem Ionenchromatographen (IC) (Abbildung 1).

Der Autosampler transportiert die keramischen Probenschiffchen automatisch in das Combustion-Modul, wo sie bei 1050 °C verbrannt werden. Mit dem Gastrom wird das verflüchtigte Fluor (neben

anderen Halogenen und Schwefel) in das 920 Absorber Module überführt und in der wässrigen Phase absorbiert. Das präzise, automatisierte Liquid Handling erfolgt mit Dosinos, um die wässrige Probe zur Analyse in den IC (930 Compact IC flex) zu überführen. Um den Hintergrund und die Nachweisgrenzen von Fluor niedrig zu halten, ist es wichtig, chemische Reagenzien zu verwenden, die mindestens den Reinheitsgrad "zur Analyse" (p.a.) aufweisen.



Abbildung 1. Combustion-IC-Setup bestehend aus einem 930 Compact IC flex (2.930.2560), einem 920 Absorber Module (2.920.0010), einem Combustion Module (Oven + ABD, 2.136.0700) und einem für feste Proben konfigurierten MMS 5000 Autosampler (2.136.0800) (6.7302.000).

Die Trennung von Fluorid (Retentionszeit 6.2 Minuten) von anderen Halogenen erfolgt auf einer Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 Trennsäule in Kombination mit einer A Supp 5 Guard/4.0 (Abbildung 2).

Die automatisierte Eluentherstellung mit dem 941 Eluent Production Module ermöglicht einen kontinuierlichen und nahezu unbeaufsichtigten Betrieb des CIC, was die Gesamtleistung und Analyseeffizienz erhöht.

Die Kalibrierung (0,01-0,5 mg/L) erfolgte automatisch anhand einer Standardlösung (Natriumfluorid, 0,5 mg/L) unter Verwendung der intelligenten Partial-Loop-Injektionstechnik (MiPT) von Metrohm. Durch Injektion eines Standards mit unterschiedlichen Injektionsvolumina (4-200 µL) wurde ein Kalibrierbereich von 0.01-0.5 mg/L erreicht.

Die Nachweisgrenze und die Leistungsfähigkeit der Methode wurden mit standardisierten Referenzmaterialien (4-Fluorbenzoesäure) und Blindproben (Reinstwasser) überprüft, die auf die gleiche Weise wie die Proben hergestellt und auf ihren AOF-Gehalt analysiert wurden.

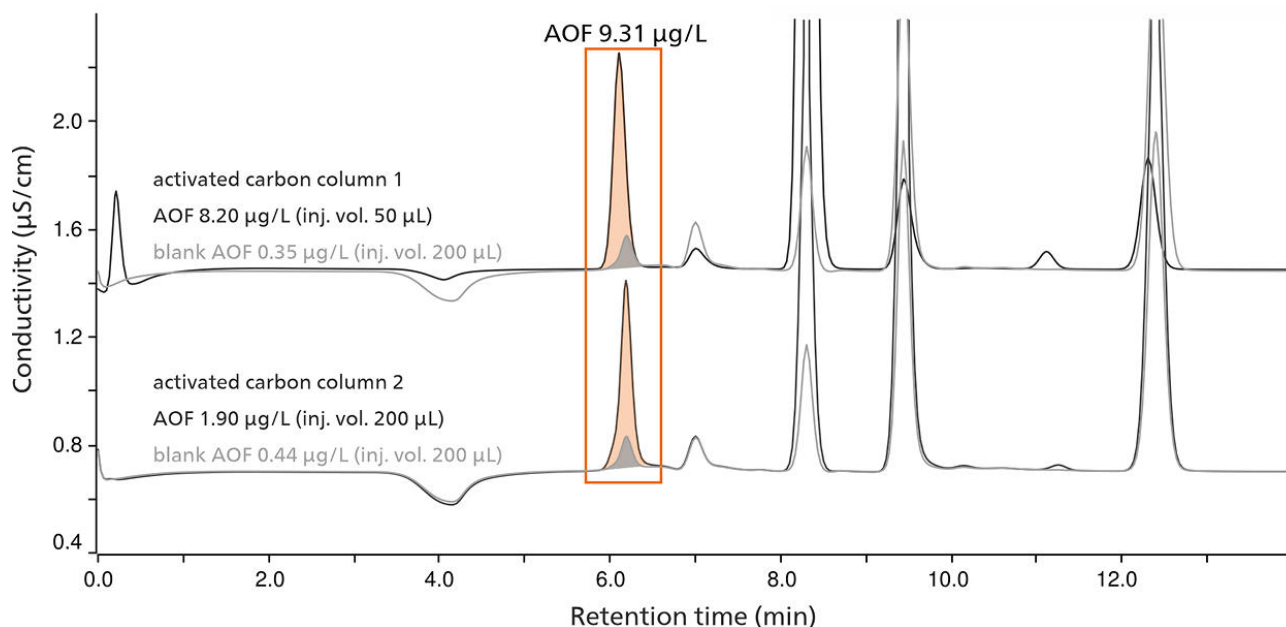


Abbildung 2. Chromatogramme für eine Abwasserprobe. Eine AOF-Konzentration von 7,85 µg/L wurde auf der ersten Kohlenstoffsäule und 1,46 µg/L auf der zweiten Kohlenstoffsäule gefunden. Dies ergibt eine Gesamt-AOF-Konzentration von 9,31 µg/L für diese Probe. Dies ist das Ergebnis nach Abzug der Blindprobe. Die jeweiligen AOF-Leerwerte sind ebenfalls in grau dargestellt.

Die endgültigen Probenkonzentrationen werden gemäß der folgenden Formel berechnet. Die endgültige AOF-Konzentration ist dabei die Summe

der für die beiden nachfolgenden Kartuschen gemessenen Gehalte nach Abzug des Blindwertes (Abbildung 2).

$$c(AOF) = \left(c(F^-)_{IC} * \frac{V_{Abs}}{V_{Smpl}} \right) - \left(c(F_{BW}^-)_{IC} * \frac{V_{AbsBW}}{V_{SmplBW}} \right)$$

$c(AOF)$	Mass concentration of AOF in µg/L
$c(F^-)_{IC}$	Fluoride concentration in the sample's absorption solution in µg/L
V_{Abs}	Final volume of the absorption solution in L
V_{Smpl}	Volume of the sample that was used for adsorption in L
$c(F_{BW}^-)_{IC}$	Fluoride concentration in the absorption solution of the blank in µg/L
V_{AbsBW}	Final volume of the absorption solution of the blank in L
V_{SmplBW}	Volume of the blank solution that was used for adsorption in L

ERGEBNISSE

Von allen Proben wurden Mehrfachmessungen ($n = 4$) durchgeführt. Alle Gewässer enthielten Spurenkonzentrationen von AOF im Durchschnitt zwischen $6,52 \mu\text{g/L}$ und $9,70 \mu\text{g/L}$, wobei im Oberflächenwasser geringere Konzentrationen als im Abwasser gefunden wurden (**Tabelle 1**). Obwohl die AOF-Konzentrationen allgemein niedrig sind und die Probenvorbereitung komplex sein kann, garantiert die Automatisierung der Probenverarbeitung und der

Analyse eine hervorragende Reproduzierbarkeit. Bei den Replikaten wurden RSDs von 3,6–5,3 % erreicht ($n = 4$).

Für die Routineanalyse wurde der Methodenblindwert für AOF auf $1,1 \mu\text{g/L}$ bestimmt (basierend auf hochreinem Wasser und unter Berücksichtigung aller Schritte zur Probenvorbereitung und Verbrennung).

Tabelle 1. Ergebnisse der AOF-Analysen von Oberflächenwasser- und Abwasserproben. Die Tabelle zeigt die AOF-Ergebnisse für die vier gemessenen Replikate jeder Probe, den Mittelwert und die Standardabweichung (SD) sowie die relative Standardabweichung (RSD), wie sie mit der oben gezeigten Formel ermittelt wurden. Die AOF-Konzentrationen werden um den Leerwertgehalt korrigiert.

Probe	AOF Nr. 1 ($\mu\text{g/L}$)	AOF Nr. 2 ($\mu\text{g/L}$)	AOF Nr. 3 ($\mu\text{g/L}$)	AOF Nr. 4 ($\mu\text{g/L}$)	Durchschnitt $\pm$ SD ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
Oberflächenwasser	6,26	6,27	6,79	6,77	$6,52 \pm 0,30$	4,6
Abwasser 1	10,23	4,56	9,31	9,21	$9,70 \pm 0,51$	5,3
Abwasser 2	7,36	6,99	7,61	7,21	$7,29 \pm 0,26$	3,6

FAZIT

Die Bestimmung des Summenparameters **AOF** durch Adsorption von organischem Fluor, pyrohydrolytische Verbrennung und anschließende Fluorbestimmung mittels Ionenchromatographie, wie in **U.S. EPA 1621**, **DIN 38409-59** und **ISO 18127** beschrieben, ermöglicht ein schnelles und zuverlässiges **Screening von PFAS** in verschiedenen Wasserproben. Dieser Ansatz ist ideal für die Überwachung und kann als ergänzende Methode zur umfassenden,

zeitaufwändigen und teuren gezielten Analyse von PFAS, z. B. mittels LC-MS/MS, dienen [4]. Mit der Möglichkeit der automatisierten Probenvorbereitung in Kombination mit der vollautomatischen Analyse durch CIC ist dies eine einfache, zuverlässige, wirtschaftliche, zeitsparende und unkomplizierte Technik für die routinemäßige AOF-Analyse und Schätzung der "gesamten" PFASs.

REFERENZEN

1. Gehrenkemper, L.; Simon, F.; Roesch, P.; et al. Determination of Organically Bound Fluorine Sum Parameters in River Water Samples—Comparison of Combustion Ion Chromatography (CIC) and High Resolution-Continuum Source-Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS-GFMAS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413* (1), 103–115. DOI:10.1007/s00216-020-03010-y
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. Contribution of Selected Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances to the Adsorbable Organically Bound Fluorine in German Rivers and in a Highly Contaminated Groundwater. *Chemosphere* **2016**, *145*, 342–350. DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.11.113
3. Lanciki, A. Adsorbable Organic Fluorine (AOF) - a Sum Parameter for Non-Targeted Screening of per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Waters. Metrohm AG.
4. Shoemaker, J.; Tettenhorst, D. Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, 2018.

Interne Referenz: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



930 Combustion IC PP (AJ)

Das 930 Combustion IC PP (AJ) ermöglicht die Analyse von Halogenen und Schwefel in brennbaren Proben aller Art mittels inline Verbrennungsaufschluss (Pyrohydrolyse) mit anschließender ionenchromatographischer Bestimmung (Combustion IC). Es umfasst alle benötigten Komponenten, wie das Combustion Module von Analytik Jena (2.136.0700), das 920 Absorber Module, den 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg und die MagIC Net Software. Das 930 Metrohm Combustion IC-Paket kann bei Bedarf mit einem Autosampler für feste oder flüssige Proben ergänzt werden (Autosampler MMS 5000). Die gesamte Analyse inklusive der Probenaufgabe und des Probenaufschlusses ist komplett automatisiert und wird vollständig von MagIC Net gesteuert.



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

Die Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 schützt die IC-Anionensäulen Metrosep A Supp 5 und 7 zuverlässig vor Verunreinigungen aus Probe oder Eluent.

Sie enthält dasselbe Trennmaterial wie die Metrosep A Supp 5, ist wie diese aus PEEK gefertigt und wird direkt auf die jeweilige Trennsäule nahezu ohne Totvolumen aufgeschraubt («On Column Guard System»). Die Guardsäule verlängert die Lebensdauer der analytischen Säule, praktisch ohne deren chromatographische Trennleistung zu beeinflussen. Der günstige Preis und die einfache Handhabung machen die Verwendung der A Supp 5 Guard/4.0 sehr empfehlenswert.



Metrosep A Supp 5 - 250/4.0

Die Hochleistungstrennsäule aus dem Hause Metrohm mit extrem hohen Bodenzahlen für anspruchsvollste Trennaufgaben. Selbst komplexe Trennprobleme lassen sich mit der Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 einfach und reproduzierbar lösen. Die hohe Kapazität der Säule erlaubt z. B. den Nachweis von 1 µg/L Bromat neben 150 mg/L Chlorid ohne Probenvorbereitung. Das Anwendungsspektrum für diese Säule geht weit über den Nachweis der Standardanionen hinaus. Die Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 ist die Säule der Wahl wenn es darum geht, hohe Reinheitsstandards in der Halbleiterindustrie oder im Kesselspeisewasser von Kraftwerken sicher zu kontrollieren.



930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

Der 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg ist das intelligente Compact-IC-Gerät mit **Säulenofen**, **sequenzieller Suppression** und **Peristaltikpumpe** zur Suppressorregeneration, sowie eingebautem **Degasser**. Das Gerät kann mit beliebigen Trenn- und Detektionsmethoden eingesetzt werden.

Typische Anwendungsgebiete:

- Anionen- oder Kationenbestimmungen mit sequenzieller Suppression und Leitfähigkeitsdetektion



920 Absorber Module

Das 920 Absorber Module verbindet das Combustion Module mit dem Ionenchromatographen. Das 920 Absorber Module sorgt dafür, dass die gasförmigen Verbindungen der Analyten gelöst und dem IC zugeführt werden. Es ist für das gesamte Liquid-Handling verantwortlich. Neben der Combustion IC kann es auch für die Gasanalytik Anwendung finden.



Autosampler MMS 5000 (AJ)

Autosampler MMS 5000 (AJ) von Analytik Jena zum Einsatz mit dem Metrohm Combustion IC für die vollautomatische Analyse von flüssigen und festen Proben. Um den modularen Multi-Matrix-Probengeber an den richtigen Probentyp anzupassen, muss entweder das Flüssigkeitskit (6.7303.000) oder das Feststoffkit (6.7302.000) verwendet werden.