



Application Note AN-CIC-033

Monitoreo de PFAS en fuentes de agua

Determinación de flúor unido orgánicamente adsorbible (AOF) en matrices acuosas según US Método 1621 de la EPA

Sustancias perfluoroalquiladas y polifluoradas (PFAS), un grupo de miles de moléculas orgánicas, se utilizan ampliamente en diferentes industrias (por ejemplo, como surfactantes para espumas formadoras de películas o como agentes de impregnación para envases) [1,2]. Debido a su extrema persistencia, se les llama «químicos eternos», acumulándose en el ambiente y biomagnificándose [3]. Los impactos negativos sobre la salud han obligado a los organismos gubernamentales y de normalización a tomar medidas contra los PFAS más daninos. La determinación del parámetro suma no objetivo AOF (flúor orgánico adsorbible, también llamado flúor unido orgánicamente adsorbible) es una forma fácil y directa de detectar PFAS. AOF es un parámetro suma

que cubre un amplio espectro de organofluorados. Basándose en el mismo principio, es decir, la adsorción de flúor orgánico en un cartucho de carbón, la combustión pirohidrolítica y la determinación de flúor mediante cromatografía iónica, los organismos de normalización de EE. EPA (EE. UU.) Las normas EPA (Método 1621), DIN (DIN 38409-59) e ISO (ISO 18127) desarrollaron enfoques analíticos apropiados para estimar un nivel de detección de PFAS «totales» en matrices acuosas. Esta nota de aplicación se centra en el enfoque analítico descrito para el análisis AOF mediante la combinación **pirohidrolítico combustión y cromatografía iónica (CIC)**.

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE MUESTRA

Se analizaron tres muestras ambientales acuosas diferentes (una de agua superficial y dos de aguas residuales) para determinar su contenido de AOF, como se describe a continuación.

A diferencia de otros halógenos unidos orgánicamente adsorbibles (es decir, cloro – AOCl, bromo – AOBr y yodo – AOI), es crucial para la determinación de AOF que las muestras tengan un pH neutro para evitar la absorción de cualquier flúor inorgánico. Por lo tanto, cada muestra de 100 mL se trató previamente con 0,5 mL de una Solución de nitrato de sodio de 2 mol/L.

La adsorción de organofluorados se logró en carbón activado como un paso de preparación de muestra

automatizada (APU sim, Analytik Jena). La automatización estandariza el método de preparación dando como resultado una excelente repetibilidad y permite un alto rendimiento de muestras. En este paso se lavan dos cartuchos de carbón conectados en serie con Muestra de 100 mL con un caudal de 3 mL/min. Tras la adsorción, los dos cartuchos de carbón se lavan con 25 mL de una solución de nitrato de sodio de 0,01 mol/L a un caudal de 3 mL/min. Tras la preparación de la muestra, el contenido completo de los dos cartuchos se transfiere a dos navecillas de cerámica independientes para su análisis mediante CIC.

EXPERIMENTO

El carbón activado que contiene todo el flúor unido orgánicamente adsorbible se analiza mediante combustión pirohidrolítica. El sistema CIC consta de un muestreador automático para muestras sólidas, un módulo de combustión, un módulo de absorción y un cromatógrafo de iones (CI) (Figura 1).

El muestreador automático transfiere automáticamente las navetas de muestra de cerámica al módulo de combustión, donde se queman a 1050 °C. Con la corriente de gas, el flúor

volatilizado (junto con otros halógenos y azufre) se transfiere al módulo absorbente 920 y se absorbe en la fase acuosa. El manejo automatizado y preciso de líquidos se realiza utilizando Dosinos para transferir la muestra acuosa al IC (930 Compact IC flex) para su análisis. Para mantener bajos los niveles de fondo y los límites de detección del flúor, es esencial utilizar reactivos químicos que tengan al menos un grado de pureza «por análisis».



Figure 1. Configuración de CI de combustión que consta de un CI flexible compacto 930 (2.930.2560), un módulo de absorción 920 (2.920.0010), un módulo de combustión (horno + ABD, 2.136.0700) y un muestreador automático MMS 5000 (2.136.0800) configurado para muestras sólidas (6.7302.000).

La separación del fluoruro (tiempo de retención 6,2 minutos) de otros halógenos se consigue en una columna de separación Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 en combinación con A Supp 5 Guard/4.0 (Figura 2). La producción automatizada de eluyentes con el módulo de producción de eluyentes 941 permite el funcionamiento continuo y casi sin supervisión del CIC, lo que aumenta el rendimiento general y la eficiencia del análisis.

La calibración (0,01–0,5 mg/L) se realizó automáticamente a partir de una solución estándar (fluoruro de sodio, 0,5 mg/L) aplicando la técnica de inyección parcial de bucle inteligente (MiPT) de Metrohm. Al inyectar un estándar con diferentes volúmenes de inyección (4–200 µL), se obtiene un rango de calibración de Se alcanzó entre 0,01 y 0,5 mg/L.

El límite de detección del método y el rendimiento del

método se verificaron con materiales de referencia estandarizados (ácido 4-fluorobenzoico) y blancos (agua ultrapura), preparados de la misma manera que

las muestras y analizados para determinar su contenido de AOF.

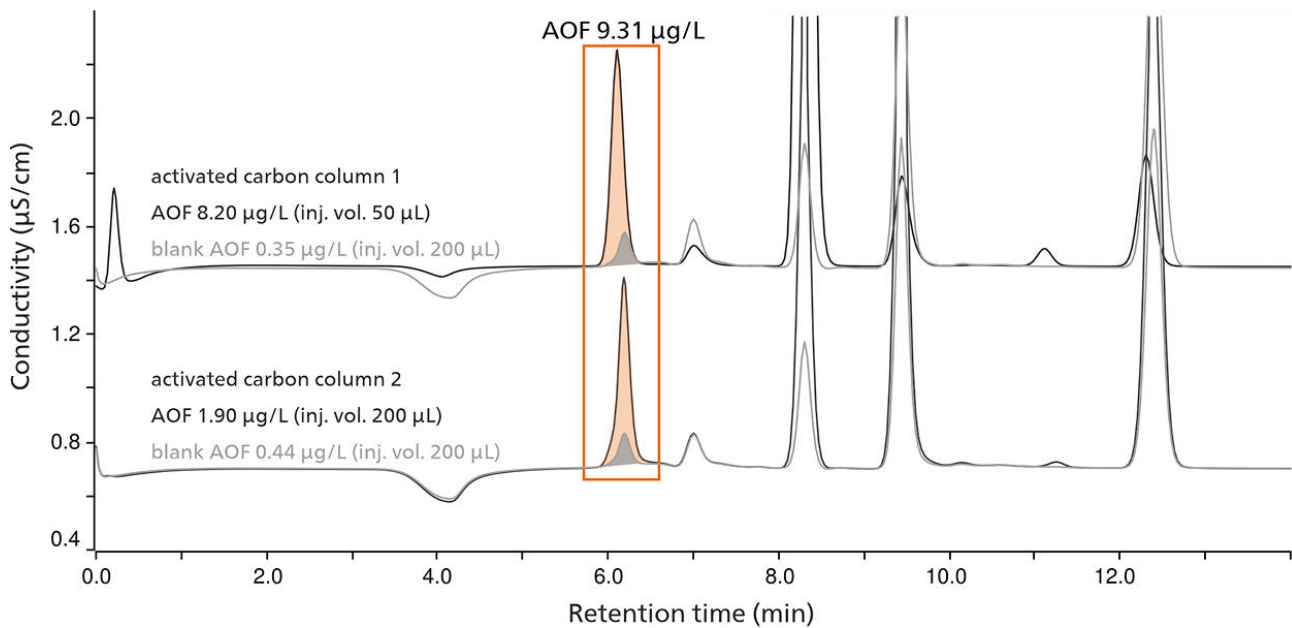


Figure 2. Cromatogramas de una muestra de aguas residuales. Se encontró una concentración de AOF de 7,85 µg/L en la primera columna de carbono y 1,46 µg/L en la segunda columna de carbono. Esto suma una concentración total de AOF de 9,31 µg/L para esta muestra. Este es el resultado después de restar el espacio en blanco. Los espacios en blanco AOF respectivos también se muestran en gris.

Las concentraciones finales de la muestra se calculan según la fórmula siguiente. Por lo tanto, la concentración final de AOF es la suma del contenido

medido para los dos cartuchos posteriores después de la resta del blanco (Figura 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

RESULTADOS

Todas las muestras fueron analizadas por réplicas ($n = 4$). Todas las aguas contenían concentraciones traza de AOF que oscilaban entre un promedio de 6,52 $\mu\text{g/L}$ y 9,70 $\mu\text{g/L}$, y se encontraron concentraciones más bajas en las aguas superficiales en comparación con las aguas residuales (Tabla 1). Aunque las concentraciones de AOF son generalmente bajas y la preparación de muestras puede ser compleja, la

automatización del procesamiento de muestras y el análisis garantiza una excelente repetibilidad. En las réplicas se alcanzaron RSD de 3,6–5,3% ($n = 4$). Para el análisis de rutina, el blanco del método se determinó en 1,1 $\mu\text{g/L}$ para AOF (basado en agua ultrapura e incluyendo todos los pasos de preparación de la muestra y combustión).

Tabla 1. Resultados de los análisis AOF para muestras de aguas superficiales y aguas residuales. La tabla muestra los resultados de AOF para las cuatro réplicas medidas de cada muestra, el promedio y la desviación estándar (DE) y la desviación estándar relativa (DER) según lo determinado con la fórmula que se muestra arriba. Las concentraciones de AOF se corrigen según el contenido en blanco.

Muestra	AOF #1 ($\mu\text{g/L}$)	AOF #2 ($\mu\text{g/L}$)	AOF #3 ($\mu\text{g/L}$)	AOF #4 ($\mu\text{g/L}$)	Promedio $\pm$ DE ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
Aguas superficiales	6,26	6,27	6,79	6,77	6,52 $\pm$ 0,30	4,6
Aguas residuales 1	10,23	4,56	9,31	9,21	9,70 $\pm$ 0,51	5,3
Aguas residuales 2	7,36	6,99	7,61	7,21	7,29 $\pm$ 0,26	3,6

CONCLUSION

Determinación del parámetro suma AOF por adsorción de flúor orgánico, combustión pirolítica y posterior determinación de flúor mediante cromatografía iónica como se describe en el método 1621 de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (en inglés Environmental Protection Agency, EPA), en el método DIN 38409-59, y en ISO 18127 permite una forma rápida y confiable para cribado PFAS en varias muestras de agua. Ideal para la monitorización, este enfoque puede servir como

método complementario al análisis exhaustivo, costoso y que requiere mucho tiempo de los PFAS, por ejemplo, mediante LC-MS/MS [4]. Con la posibilidad de preparación automatizada de muestras en combinación con un análisis totalmente automatizado por CIC, esta es una técnica fácil, confiable, económica, sencilla y que ahorra tiempo para el análisis de AOF de rutina y la estimación de PFAS «totales».

REFERENCIAS

1. Gehrenkemper, L.; Simón, F.; Roesch, P.; et al. Determinación de parámetros de suma de flúor unido orgánicamente en muestras de agua de río: comparación de la cromatografía iónica de combustión (CIC) y la espectrometría de absorción molecular de horno de grafito con fuente continua de alta resolución (HR-CS-GFMS). *Anal. Bioanal. Química*. **2021**, *413* (1), 103–115. DOI:10.1007/s00216-020-03010-y
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. Contribución de sustancias perfluoroalquilo y polifluoroalquilo seleccionadas al flúor orgánicamente ligado adsorbible en ríos alemanes y en aguas subterráneas altamente contaminadas. *Quimosfera* **2016**, *145*, 342–350. DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.11.113
3. Lanciki, A. Flúor orgánico adsorbible (AOF): un parámetro suma para la detección no dirigida de sustancias perfluoradas y polifluoradas de alquilo (PFAS) en aguas. Metrohm AG.
4. Zapatero, J.; Tettendorst, D. Método 537.1: Determinación de sustancias alquílicas perfluoradas y polifluoradas seleccionadas en agua potable mediante extracción en fase sólida y cromatografía líquida/espectrometría de masas en tándem (LC/MS/MS). A NOSOTROS Agencia de Protección Ambiental, Oficina de Investigación y Desarrollo, Centro Nacional de Evaluación Ambiental, Washington, DC, 2018.

Referencia interna: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



930 Combustion IC PP (AJ)

El 930 Combustion IC PP (AJ) permite el análisis de halógenos y sulfuro en muestras combustibles de todo tipo por medio de la digestión de la combustión inline (pirohidrólisis) con posterior determinación por cromatografía iónica (CI con combustión). Incluye todos los componentes necesarios, como el Combustion Module de Analytik Jena (2.136.0700), el 920 Absorber Module, el 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg y el software MagIC Net. El paquete del 930 Metrohm Combustion IC se puede completar en caso necesario con un Autosampler para muestras sólidas o líquidas (Autosampler MMS 5000). Todo el análisis, incluidas la inyección y digestión de muestra, está completamente automatizado y se controla totalmente desde MagIC Net.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protege eficazmente las columnas CI de aniones Metrosep A Supp 5 y 7 contra contaminaciones de la muestra o del eluyente.

Contiene el mismo material de separación que la Metrosep A Supp 5, también es de poliéter-éter-cetona y se enrosca en la columna de separación correspondiente prácticamente sin volumen muerto ("On Column Guard System"). La columna de protección prolonga la vida útil de la columna analítica, prácticamente sin influir en su eficacia de separación cromatográfica. La A Supp 5 Guard/4,0 es muy recomendable por su precio económico y su fácil manejo.



Metrosep A Supp 5 - 250/4,0

La columna de separación de alto rendimiento de Metrohm con números de platos extremadamente elevados para las separaciones más exigentes. La Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 permite resolver hasta los problemas de separación más complejos de modo sencillo y reproducible. La alta capacidad de la columna permite, por ejemplo, detectar 1 µg/L de bromato junto con 150 mg/L de cloruro sin preparación de la muestra. La gama de aplicaciones de esta columna va más allá de la detección de los aniones estándar. La Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 es la columna ideal cuando se trata de comprobar con fiabilidad altos estándares de pureza en la industria de semiconductores o en agua de alimentación de calderas en centrales eléctricas.



930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

El 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg es un aparato inteligente Compact IC con **horno para columnas**, **supresión secuencial** y una **bomba peristáltica** para la regeneración de supresores, así como un **desgasificador** incorporado. El aparato se puede emplear con cualquier método de separación o de detección.

Ámbitos típicos de aplicación:

- Determinaciones de cationes o aniones con supresión secuencial y detección de conductividad



920 Absorber Module

El 920 Absorber Module une el Combustion Module con el cromatógrafo iónico. El 920 Absorber Module se encarga de que los compuestos en forma gaseosa de los analitos se disuelvan y se anadan a la CI. Es responsable de todo el Liquid Handling. Además de la CI de combustión se puede utilizar también para el análisis de gases.



Autosampler MMS 5000 (AJ)

Autosampler MMS 5000 (AJ) de Analytik Jena para el uso con Metrohm Combustion IC para el análisis totalmente automático de muestras líquidas y sólidas. Para adaptar el muestreador multimatriz modular al tipo de muestra correcto, se debe utilizar el kit para líquidos (6.7303.000) o el kit para sólidos (6.7302.000).