



Application Note AN-CIC-033

Monitoraggio PFAS nelle fonti idriche

Determinazione del fluoro adsorbibile legato organicamente (AOF) in matrici acquose secondo il metodo U.S. EPA 1621

Le **sostanze alchiliche per- e polifluorate (PFAS)**, un gruppo di migliaia di molecole organiche, sono ampiamente utilizzate in diversi settori (ad esempio, come tensioattivi per schiume filmogene o come agenti impregnanti per imballaggi) [1,2]. A causa della loro estrema persistenza, vengono chiamati «sostanze chimiche per sempre», accumulandosi nell'ambiente e biomagnificandosi [3]. Gli impatti negativi sulla salute hanno costretto gli enti governativi e di standardizzazione ad agire contro i PFAS più dannosi. La determinazione del parametro somma non target AOF (fluoro organico adsorbibile, chiamato anche fluoro legato organicamente adsorbibile) è un modo semplice e diretto per lo screening dei PFAS. AOF è un

parametro somma che copre un ampio spettro di organofluoro. Basandosi sullo stesso principio, ovvero l'adsorbimento di fluoro organico su una cartuccia di carbone, la combustione piroidrolitica e la determinazione del fluoro mediante cromatografia ionica, gli organismi di standardizzazione U.S. EPA (U.S. EPA Method 1621), DIN (DIN 38409-59) e ISO (ISO 18127) hanno sviluppato approcci analitici appropriati per stimare un livello di screening per i PFAS «totali» in matrici acquose. Questa Application Note si concentra sull'approccio analitico descritto per l'analisi AOF combinando la **combustione piroidrolitica** e la **cromatografia ionica (CIC)**.

CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Tre diversi campioni ambientali acquosi – un'acqua superficiale e due acque reflue – sono stati analizzati per il loro contenuto di AOF, come descritto di seguito. A differenza di altri alogeni adsorbibili legati organicamente (ad esempio cloro – AOCl, bromo – AOBr e iodio – AOI), è fondamentale per la determinazione dell'AOF che i campioni abbiano un pH neutro per impedire l'assorbimento di qualsiasi fluoro inorganico. Pertanto, ciascun campione da 100 mL è stato pretrattato con 0,5 mL di una soluzione di nitrato di sodio 2 mol/L.

L'adsorbimento di organofluoro è stato ottenuto su carbone attivo come fase automatizzata di

preparazione del campione (APU sim, Analytik Jena). L'automazione standardizza il metodo di preparazione garantendo un'eccellente ripetibilità e consentendo un'elevata produttività dei campioni. In questa fase, due cartucce di carbone collegate in serie vengono lavate con 100 mL di campione con una portata di 3 mL/min. Dopo l'adsorbimento, le due cartucce di carbone vengono lavate con 25 mL di una soluzione di nitrato di sodio 0,01 mol/L ad una portata di 3 mL/min. Dopo aver terminato la preparazione del campione, l'intero contenuto delle due cartucce viene trasferito in due vaschette ceramiche separate per l'analisi da parte del CIC.

ANALISI

Il carbone attivo contenente tutto il fluoro adsorbibile legato organicamente viene analizzato mediante combustione piroidrolitica. Il sistema CIC è costituito da un autocampionatore per campioni solidi, un modulo di combustione, un modulo assorbitore e un cromatografo ionico (IC) (**Figura 1**).

Il campionatore automatico trasferisce automaticamente le barchette portacampioni in ceramica nel modulo di combustione, dove vengono bruciate a 1.050 °C. Con il flusso di gas, il fluoro

volatilizzato (insieme ad altri alogeni e zolfo) viene trasferito nel 920 Absorber Module e assorbito nella fase acquosa. La gestione precisa e automatizzata dei liquidi viene eseguita utilizzando Dosino per trasferire il campione acquoso nell'IC (930 Compact IC flex) per l'analisi. Per mantenere basso il fondo ed i limiti di rilevazione del fluoro, è essenziale utilizzare reagenti chimici che siano almeno del grado di purezza «per analisi».



Figure 1. Configurazione del Combustion IC composta da un 930 Compact IC flex (2.930.2560), un 920 Absorber Module (2.920.0010), un Combustion Module (Oven + ABD, 2.136.0700) e un MMS 5000 Autosampler (2.136.0800) configurato per campioni solidi (6.7302.000).

La separazione del fluoro (tempo di ritenzione 6,2 minuti) dagli altri alogeni viene ottenuta su una colonna di separazione Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 in combinazione con A Supp 5 Guard/4.0 (**Figura 2**).

La produzione automatizzata dell'eluente con il modulo di produzione dell'eluente 941 consente il funzionamento continuo e quasi senza supervisione del CIC, aumentando le prestazioni complessive e l'efficienza dell'analisi.

La calibrazione (0,01–0,5 mg/L) è stata eseguita automaticamente da una soluzione standard

(fluoruro di sodio, 0,5 mg/L) applicando la tecnica di iniezione a circuito parziale intelligente Metrohm (MiPT). Iniettando uno standard con volumi di iniezione diversi (4–200 µL), è stato raggiunto un intervallo di calibrazione di 0,01–0,5 mg/L.

Il limite di rilevabilità e le prestazioni del metodo sono stati controllati con materiali di riferimento standardizzati (acido 4-fluorobenzoico) e bianchi (acqua ultrapura), preparati allo stesso modo dei campioni e analizzati per il loro contenuto di AOF.

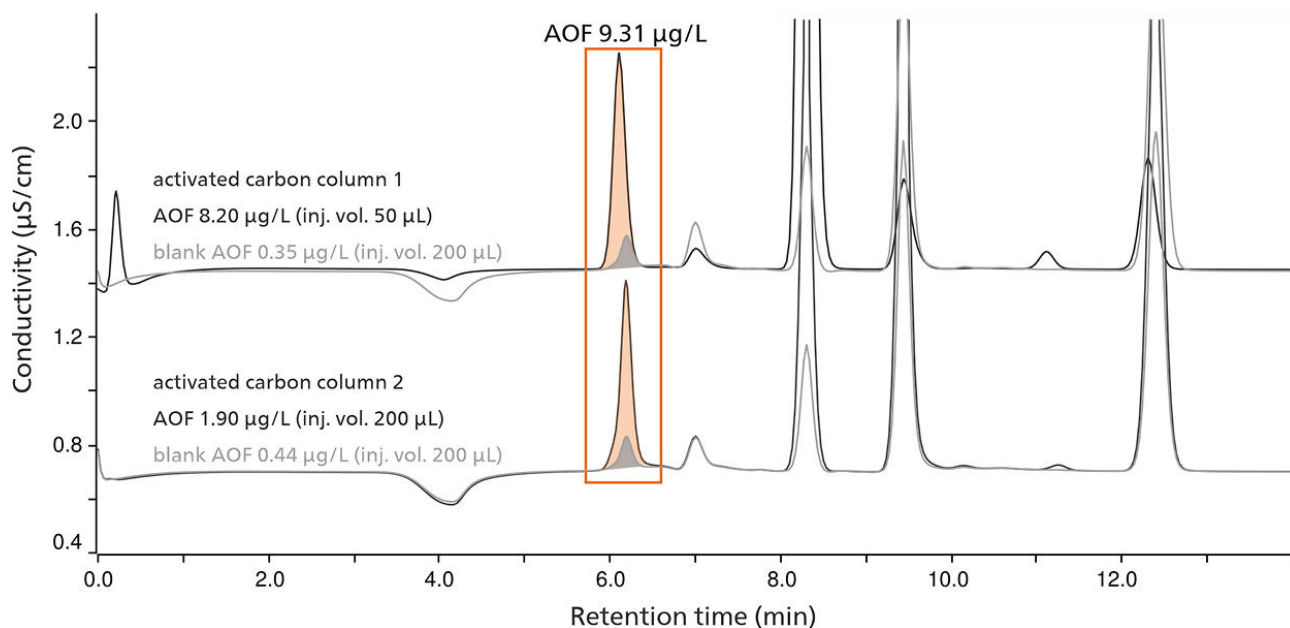


Figure 2. Cromatogrammi per un campione di acque reflue. È stata rilevata una concentrazione AOF di 7,85 µg/L sulla prima colonna di carbonio e 1,46 µg/L sulla seconda colonna di carbonio. Ciò equivale a una concentrazione AOF totale di 9,31 µg/L per questo campione. Questo è il risultato dopo la sottrazione degli spazi. Anche i rispettivi spazi AOF sono visualizzati in grigio.

Le concentrazioni finali del campione vengono calcolate secondo la formula seguente. Pertanto la concentrazione finale di AOF è la somma del

contenuto misurato per le due cartucce successive dopo la sottrazione del bianco (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

RISULTATI

Tutti i campioni sono stati analizzati in replicati ($n = 4$). Tutte le acque contenevano concentrazioni in tracce di AOF che variavano da una media di $6,52 \mu\text{g/L}$ a $9,70 \mu\text{g/L}$, con concentrazioni inferiori riscontrate nelle acque superficiali rispetto alle acque reflue (Tabella 1). Sebbene le concentrazioni di AOF siano generalmente basse e la preparazione del campione possa essere complessa, l'automazione

dell'elaborazione del campione e dell'analisi garantisce un'eccellente ripetibilità. Per i replicati sono stati raggiunti RSD del 3,6–5,3% ($n = 4$).

Per le analisi di routine, il bianco del metodo è stato determinato essere pari a $1,1 \mu\text{g/L}$ per AOF (basato su acqua ultrapura e incluse tutte le fasi di preparazione e combustione del campione).

Tabella 1. Risultati delle analisi AOF per campioni di acque superficiali e di acque reflue. La tabella mostra i risultati AOF per le quattro repliche misurate di ciascun campione, la media e la deviazione standard (SD) e la deviazione standard relativa (RSD) determinate con la formula mostrata sopra. Le concentrazioni AOF vengono corrette per il contenuto del bianco.

Campione	AOF #1 ($\mu\text{g/L}$)	AOF #2 ($\mu\text{g/L}$)	AOF #3 ($\mu\text{g/L}$)	AOF #4 ($\mu\text{g/L}$)	Average $\pm$ SD ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
Surface water	6.26	6.27	6.79	6.77	6.52 ± 0.30	4.6
Wastewater 1	10.23	4.56	9.31	9.21	9.70 ± 0.51	5.3
Wastewater 2	7.36	6.99	7.61	7.21	7.29 ± 0.26	3.6

CONCLUSIONE

La determinazione del parametro somma AOF mediante adsorbimento di fluoro organico, combustione piroidrolitica e successiva determinazione del fluoro mediante cromatografia ionica come descritto in U.S. EPA 1621, DIN 38409-59 e ISO 18127 consente un modo rapido e affidabile per lo screening dei PFAS in vari campioni d'acqua. Ideale per il monitoraggio, questo approccio può

servire come metodo supplementare all'analisi mirata completa, lunga e costosa dei PFAS mediante, ad esempio, LC-MS/MS [4]. Con la possibilità di preparazione automatizzata del campione in combinazione con l'analisi completamente automatizzata da parte del CIC, questa è una tecnica semplice, affidabile, economica, rapida e diretta per l'analisi AOF di routine e la stima dei PFAS «totali».

RIFERIMENTI

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.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



930 Combustion IC PP (AJ)

Il 930 Combustion IC PP (AJ) consente l'analisi di alogeni e zolfo in campioni combustibili di ogni genere grazie alla digestione per combustione (piroidrolisi) in linea con successiva determinazione mediante cromatografia ionica (Combustion IC). Comprende tutti i componenti necessari, come il Combustion Module di Analytik Jena (2.136.0700), il 920 Absorber Module, il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg e il software MagIC Net. Il pacchetto 930 Metrohm Combustion IC può, all'occorrenza, essere completato con un Autosampler per campioni solidi o liquidi (Autosampler MMS 5000). L'intera analisi, incluso il campionamento e la digestione del campione, è completamente automatizzata e viene comandata interamente dal MagIC Net.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protegge efficacemente la colonna anionica IC Metrosep A Supp 5 e 7 da contaminanti presenti nel campione o nell'eluente.

Contiene lo stesso materiale di separazione della colonna Metrosep A Supp 5, è anche questa in PEEK e viene montata direttamente sulla colonna di separazione per ridurre al minimo il volume morto ("On Column Guard System"). La precolonna estende la durata della colonna analitica e non ha praticamente alcun effetto sulle sue prestazioni di separazione cromatografica. Il prezzo accessibile e la facilità d'uso rendono vivamente raccomandato l'uso della A Supp 5 Guard/4,0.



Metrosep A Supp 5 - 250/4,0

La colonna di separazione ad alte prestazioni della Metrohm con un altissimo numero di piatti teorici per le più esigenti richieste di separazione. Con la Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 possono essere risolti in modo facile e riproducibile anche complessi problemi di separazione. L'elevata capacità della colonna permette, per esempio, il rilevamento di 1 µg/L di bromato in presenza di 150 mg/L di cloruro senza alcuna preparazione del campione. Il campo di applicazione di questa colonna supera di gran lunga l'individuazione degli anioni standard. La A Supp 5 - 250/4,0 è la colonna per eccellenza quando si tratta di verificare in modo affidabile il rispetto degli standard di elevata purezza nel settore dei semiconduttori o dell'acqua di alimentazione nelle centrali elettriche.



930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

Il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg è l'intelligente strumento Compact-IC con **forno della colonna**, **soppressione sequenziale** e **pompa peristaltica** per la rigenerazione del soppressore, nonché **Degasser** incorporato. Lo strumento può essere impiegato con qualsiasi metodo di separazione e di rilevamento.

Campi d'impiego tipici:

- Determinazione di anioni o cationi con soppressione sequenziale e rilevamento della conduttività



920 Absorber Module

Il 920 Absorber Module collega il Combustion Module con il cromatografo ionico. Il 920 Absorber Module assicura che i composti gassosi degli analiti vengano staccati e condotti all'IC. Esso è responsabile per l'intera gestione dei liquidi. Oltre che per il Combustion IC può anche essere impiegato per l'analisi dei gas.



Autocampionatore MMS 5000 (AJ)

Autocampionatore MMS 5000 (AJ) di Analytik Jena per l'utilizzo con il Metrohm Combustion IC per l'analisi completamente automatica di campioni liquidi e solidi. Per adattare l'autocampionatore modulare multimatrice al tipo di campione corretto, è necessario utilizzare il kit liquidi (6.7303.000) o il kit solidi (6.7302.000).