



Application Note AN-CIC-033

Überwachung von PFAS in Wasserquellen

Non-target Analyse von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) mittels CIC

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind Tausende von organischen Molekülen, bei denen alle Wasserstoffatome an mindestens einem Kohlenstoff durch Fluor ersetzt sind [1]. PFAS werden in verschiedenen Industriezweigen eingesetzt, z.B. als Tenside für filmbildende Schäume oder als Imprägniermittel für Verpackungen [2]. Aufgrund ihrer extremen Persistenz werden sie als «forever chemicals» bezeichnet, da sich länger-kettige Verbindungen in der Umwelt anreichern und biomagnifizieren [3]. Negative Auswirkungen dieser Chemikalien auf die menschliche Gesundheit haben Regierungs- und Normungsgremien dazu gezwungen, Maßnahmen gegen die schädlichsten PFASs zu ergreifen, aber es werden geeignete

Analysentechniken benötigt, um diese Chemikalien zurückzufolgen und zu regulieren. Die gezielte Analyse von PFASs ist komplex und erfordert teure Messgeräte [4]. Umgekehrt ist die Bestimmung von nicht zielgerichteten Summenparametern eine einfachere Möglichkeit für das Screening auf PFASs. **Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)** ist ein Summenparameter, der ein breites Spektrum an fluororganischen Stoffen abdeckt. Die AOF-Analyse ist eine geeignete Screening-Methode für PFASs in Wasser. Die DIN 38409-59 beschreibt, wie die Kombination aus **pyrohydrolytischer Verbrennung und Ionenchromatographie (CIC)** für die AOF-Analyse eingesetzt werden kann. Hierfür bietet Metrohm eine robuste und zuverlässige Methode an.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Drei verschiedene wässrige Umweltproben – ein Oberflächenwasser und zwei Abwässer – wurden nach dem Verfahren der **DIN 38409-59 auf ihren AOF-Gehalt** untersucht.

Im Gegensatz zu anderen adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (d.h. AOCl, AOBr und AOI) ist es für die Bestimmung der AOF entscheidend, dass die Proben einen neutralen pH-Wert haben, um eine Absorption von anorganischem Fluor zu vermeiden. Daher wurden die Proben durch Zugabe von 0,5 mL einer 2 mol/L Natriumnitratlösung zu 100 ml Probe neutralisiert. Die Adsorption von organischem Fluor an Aktivkohle erfolgte als automatisierter

Probenvorbereitungsschritt (APU sim, Analytik Jena). Die Automatisierung macht es zu einer standardisierten Präparationsmethode mit hervorragender Reproduzierbarkeit und hohem Probendurchsatz. Es werden zwei in Reihe geschaltete Aktivkohlekartuschen mit 100 mL Probe bei einer Flussrate von 3 ml/min gespült. Nach der Adsorption werden die beiden Aktivkohlekartuschen mit 25 mL einer 0,01 mol/L Natriumnitratlösung bei einer Flussrate von 3 ml/min gewaschen. Nach der Probenvorbereitung wird der gesamte Inhalt der beiden Kartuschen in zwei getrennte Keramikscheibchen zur Analyse mit dem CIC überführt.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

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 Verbrennungsmodul, einem Absorbermodul und einem Ionenchromatographen (IC) (**Abbildung 1**).



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

Der Autosampler überführt die Probenschiffchen automatisch in das Verbrennungsmodul, wo sie bei einer Temperatur von 1050 °C verbrannt werden. Mittels eines Gasstroms wird verflüchtigtes Fluor (neben anderen Halogenen und Schwefel) in das 920 Absorber Modul übertragen und in die wässrige Phase absorbiert. Mit Dosinos erfolgt ein präzises und automatisiertes Liquid Handling, bei dem die wässrige Probe zur Analyse in den IC (930 Compact IC flex) überführt wird. Um den Hintergrund und die Nachweisgrenzen von Fluor niedrig zu halten, ist es unerlässlich, saubere Chemikalien zu verwenden, die mindestens den Reinheitsgrad «pro Analyse» aufweisen.

Fluorid (Verweilzeit 6,2 Minuten) wird auf einer Metrosep A Supp 5 – 150/4.0 in Kombination mit der A Supp 5 Guard/4.0 von den anderen Halogenen getrennt (Abbildung 2).

Die automatisierte Eluentproduktion mit dem 941 Eluent Production Module ermöglicht einen kontinuierlichen und nahezu unbeaufsichtigten Betrieb des CIC und steigert so die Gesamtleistung und Analyseeffizienz.

Die Kalibrierung (0,01–0,5 mg/L) erfolgte automatisch aus einer Standardlösung (Natriumfluorid, 0,5 mg/L) unter Anwendung der intelligenten Partial Loop Injection Technique (MiPT) von Metrohm. Ein Kalibrierbereich von 0,01–0,5 mg/L wurde durch die Verwendung eines Standards mit unterschiedlichen Injektionsvolumina (4–200 µL) 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.

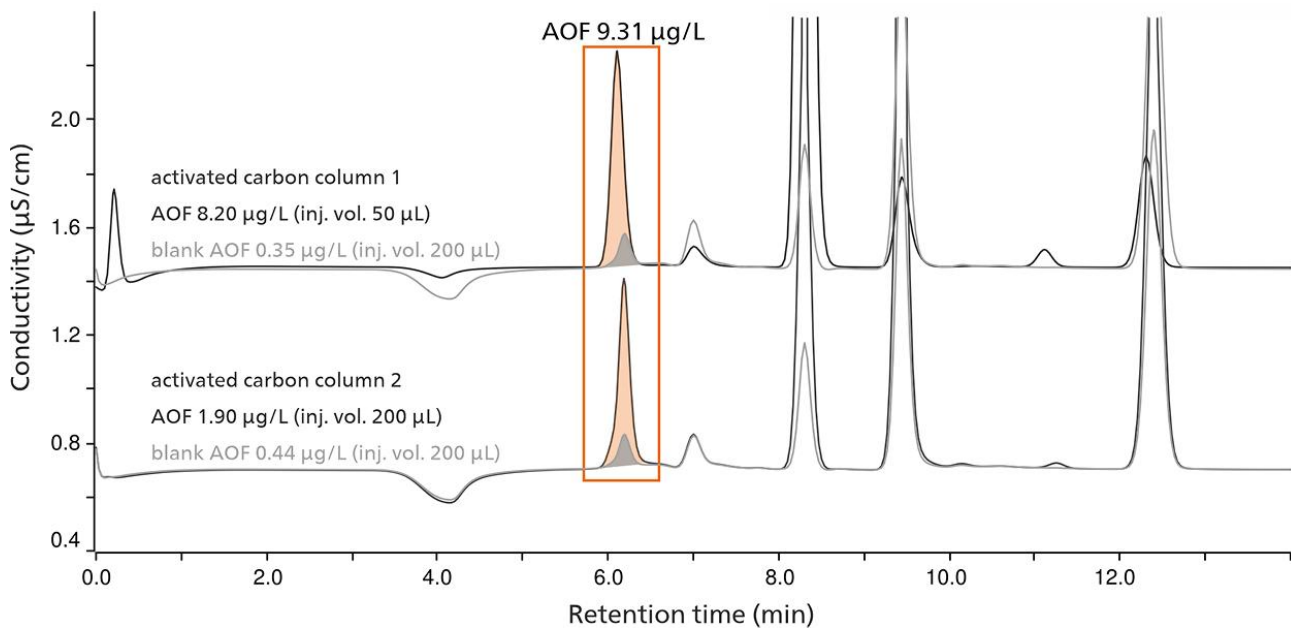


Abbildung 2. Chromatogramme einer Abwasserprobe. Auf der ersten Aktivkohlesäule wurde eine AOF-Konzentration von 7,85 µg/L und auf der zweiten eine Konzentration von 1,46 µg/L gefunden. Daraus resultiert für diese Probe eine Gesamt-AOF-Konzentration von 9,31 µg/L. Dies ist das Ergebnis nach Abzug des Blindwertes. Die jeweiligen AOF-Blindwerte sind ebenfalls grau dargestellt.

Die endgültigen Probenkonzentrationen werden nach der nachstehenden Formel berechnet. Dabei bildet die Summe der Gehalte der nacheinander

gemessenen Kartuschen nach Abzug des Blindwertes die endgültige AOF-Konzentration. (Abbildung 2).

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

$c(AOF)$	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_{SmpI}	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_{SmpIBW}	Volume of the blank solution that was used for adsorption in L

ERGEBNISSE

Alle Proben wurden mehrmals analysiert (n=4). Alle Wässer enthielten Spurenkonzentrationen an AOF im Durchschnitt von 6,52 µg/L bis 9,70 µg/L, wobei im Oberflächenwasser im Vergleich zu Abwasser niedrigere Konzentrationen gefunden wurden (**Tabelle 1**). Obwohl die AOF-Konzentrationen im Allgemeinen niedrig sind und die Probenvorbereitung komplex sein kann, garantiert die Automatisierung

der Probenverarbeitung und der Analyse eine hervorragende Reproduzierbarkeit. Für die Wiederholungsmessungen wurden RSDs von 3,6–5,3% erreicht (n=4).

Für die Routineanalytik wurde ein Blindwert von 1,1 µg/L für AOF bestimmt (bezogen auf Reinstwasser und einschließlich aller Probenvorbereitungs- und Verbrennungsschritte).

Tabelle 1. Ergebnisse der AOF-Analysen für Oberflächenwasser- und Abwasserproben. Die Tabelle zeigt die AOF-Ergebnisse für die vier Wiederholungsmessungen jeder Probe, den Mittelwert und die Standardabweichung (SD) und die relative Standardabweichung (RSD), wie mit der oben gezeigten Formel bestimmt. Die AOF-Konzentrationen werden nach DIN 38409-59 um den Blindgehalt korrigiert.

Probe	AOF #1 (µg/L)	AOF #2 (µg/L)	AOF #3 (µg/L)	AOF #4 (µg/L)	Durchschnittliche ± SD (µg/L)	RSD (%)
Oberflächenwasser	6.26	6.27	6.79	6.77	6.52±0.30	4.6
Abwasser 1	10.23	10.03	9.31	9.21	9.70±0.51	5.3
Abwasser 2	7.36	6.99	7.61	7.21	7.29±0.26	3.6

FAZIT

Die Bestimmung des Summenparameters **AOF** nach **DIN 38409-59** ermöglicht ein schnelles und zuverlässiges **Screening von PFAS** in verschiedenen Wasserproben. Dieser Ansatz eignet sich ideal für das Monitoring und kann als ergänzende Methode zur umfassenden, zeit- und kostenintensiven gezielten Analyse von PFAS durch z.B. LC-MS/MS dienen. Mit der Möglichkeit der automatisierten Probenvorbereitung in Kombination mit einer vollautomatischen Analyse durch CIC ist dies eine einfache, zuverlässige, vollautomatische und unkomplizierte Technik für die routinemäßige AOF-

Analyse. Die AOF-Analyse mit CIC nach DIN 38409-59 ist somit eine schnelle Methode zur Überwachung von PFAS in Wasserquellen.

Neben AOF beschreibt DIN 38409-59 auch die Analyse der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene **Chlor (AOCl)**, **Brom (AOBr)** und **Jod (AOI)** sowie die **Summe der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (CIC-AOX_(Cl))** mit gleichen Systemaufbau- und Verfahrensparametern. Dies ermöglicht es Laboren zusätzlich, individuelle, schnelle und zuverlässige Ergebnisse für all diese Komponenten zu melden.

REFERENCES

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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/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. WP-078EN, Metrohm AG **2021**.
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 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 Trennmateriale 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.

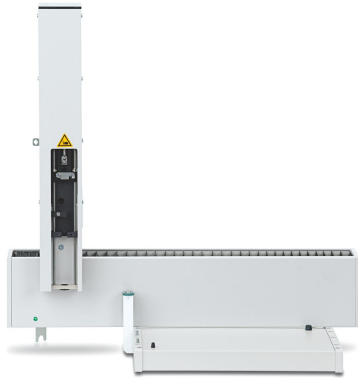
Typische Anwendungsgebiete:

- 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.