



Application Note AN-CIC-033

Monitoreo de PFAS en aguas

Análisis de flúor orgánico adsorbible (AOF) por CIC

Las **sustancias perfluoralquiladas y polifluoralquiladas (PFAS)** son miles de moléculas orgánicas en las que todos los átomos de hidrógeno en al menos un carbono son reemplazados por flúor [1]. Los PFAS se utilizan ampliamente en diferentes industrias, por ejemplo, como tensioactivos para espumas formadoras de películas o como agentes de impregnación para envases [2]. Debido a su extrema persistencia, se denominan «químicos para siempre», ya que los compuestos de cadena más larga se acumulan en el medio ambiente y se biomagnifican [3]. Los impactos negativos en la salud han obligado a los organismos gubernamentales y de normalización a tomar medidas contra los PFAS más dañinos, pero

se necesitan técnicas adecuadas para rastrear y regular estos productos químicos. El análisis de PFAS es complejo y requiere instrumentación costosa [4]. Por el contrario, la determinación de los parámetros de suma no específicos es una forma más fácil de detectar las PFAS. El **flúor orgánico adsorbible (AOF)** es un parámetro de suma que cubre un amplio espectro de organofluorados. El análisis AOF es un método de detección adecuado para PFAS en el agua. DIN 38409-59 describe cómo utilizar la combinación de **combustión pirohidrolítica** y **cromatografía iónica (CIC)** para el análisis AOF, para el que Metrohm ofrece una solución robusta y fiable.

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Tres muestras ambientales impermeables diferentes, una muestra de agua superficial y dos de aguas residuales, se analizaron para determinar su contenido de AOF siguiendo el procedimiento dado en DIN 38409-59.

En contraste con otros halógenos absorbibles orgánicamente (es decir, AOCl, AOBr y AOI), es crucial para la determinación de AOF que las muestras tengan un pH neutral para evitar la absorción de flúor inorgánico. Por lo tanto, las muestras se prepararon agregando 0,5 mL de una solución de nitrato de sodio de 2 mol/L a 100 mL de muestra. La adsorción de organofluorados se logró en carbón activado como

un paso de preparación de muestras automatizadas (APU sim, Analytik Jena). La automatización lo convierte en un método de preparación de muestras estandarizado con excelente repetibilidad y un alto rendimiento de muestras. En resumen, dos cartuchos de carbón conectados en serie se lavan con 100 mL de muestra con un caudal de 3 ml/min. Después de la adsorción, los dos cartuchos de carbón se enjuagan con 25 mL de una solución de nitrato de sodio de 0,01 mol/L a un caudal de 3 mL/min. Después de terminar la preparación de la muestra, el contenido completo de los dos cartuchos se transfiere a dos botes de cerámica separados para su análisis por CIC.

PRÁCTICA

El carbón activado que contiene todo el flúor adsorbible 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 (IC) (Figura 1).



Figura 1. Configuración de IC de combustión que consta de un 930 Compact IC flex (2.930.2560), un módulo de absorción 920 (2.920.0010), un módulo de combustión (horno + ABD, 2.136.0700) y un inyector automático MMS 5000 (2.136.0800) configurado para muestras sólidas (6.7302.000).

El muestreador automático cambiara automáticamente los botes de muestra al modulo de combustión, donde se queman a una temperatura de 1050 °C. Con la corriente de gas, el flúor volatilizado (junto con otros halógenos y azufre) se transfiere al 920 Absorber Module y se absorbe en la fase acuosa. El manejo de líquidos preciso y automatizado se realiza con Dosinos, transfiriendo la muestra acuosa al IC (930 Compact IC flex) para su análisis. Para mantener baja la línea de base y los límites de detección del flúor, es fundamental utilizar productos químicos limpios que sean al menos del grado de pureza «pro-análisis».

La separación de fluoruro (tiempo de retención 6,2 minutos) de otros halógenos se logra en una columna Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 en combinación con A Supp 5 Guard/4.0 (Figura 2).

La producción automatizada de eluyentes realizada con el 941 Eluent Productio Module permite un 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 inteligente de inyección de bucle parcial de Metrohm (MiPT. Se mejorará un rango de calibración de 0,01 a 0,5 mg/L mediante el uso de un estándar con diferentes volúmenes de inyección (4 a 200 µL).

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 por su contenido de AOF.

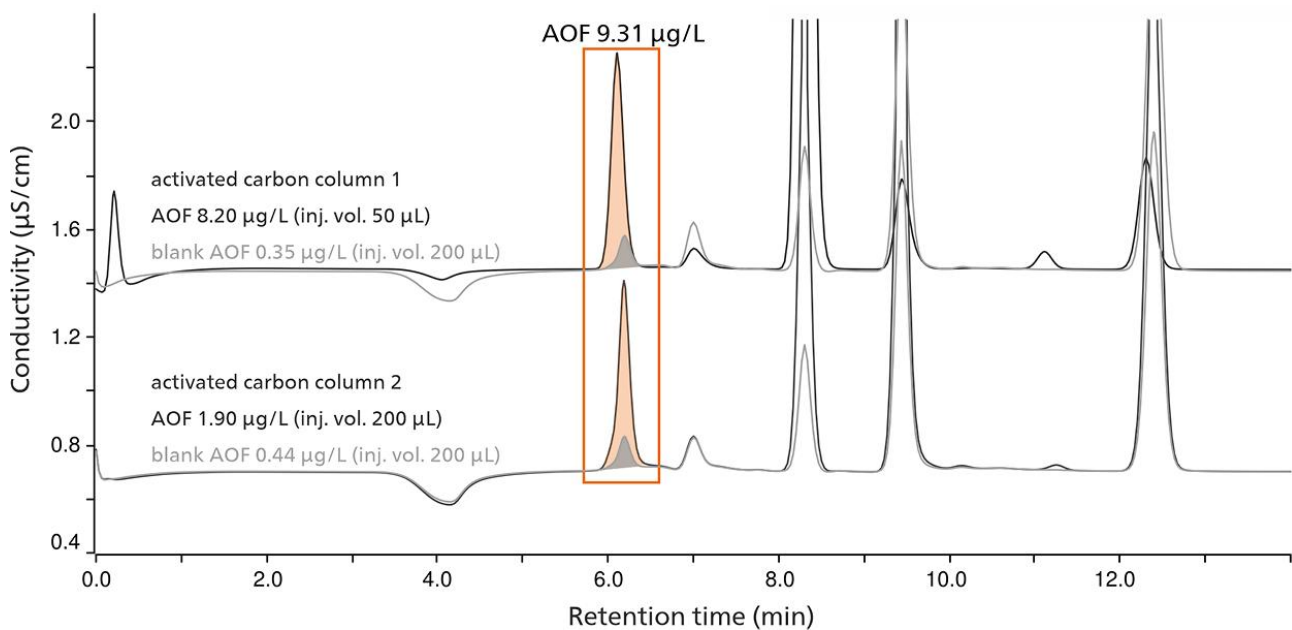


Figura 2. Cromatogramas para una muestra de agua residual. Se encontró una concentración de AOF de 7,85 µg/L en la primera columna de carbón y de 1,46 µg/L en la segunda columna de carbón. Esto se suma a una concentración total de AOF de 9,31 µg/L para esta muestra. Este es el resultado después de la resta en blanco AOF también se muestran en gris.

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

medido para los dos cartuchos y luego por posterior sustracción 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 se analizaron por duplicado (n=4). Todas las aguas contenían trazas de concentraciones de AOF que oscilaban entre un promedio de 6,52 µg/L a 9,70 µg/L, y se encontraron concentraciones más bajas en las aguas superficiales en comparación con las aguas residuales (**tablas 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. Para las réplicas, se lograron RSD de 3,6 a 5,3 % (n = 4).

Para el análisis de rutina, se limita que el blanco del método era 1,1 µg/L para AOF (basado en agua ultrapura e incluyendo todos los pasos de preparación y combustión de la muestra).

Cuadro 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 de cada muestra, el promedio y la desviación estándar (SD) y la desviación estándar relativa (RSD) según lo determinado con la fórmula que se muestra arriba. Las concentraciones de AOF se corrigen para el contenido en blanco según lo exige DIN 38409-59.

Muestra	#1 (µg/L)	AOF n.º 2 (µg/L)	AOF n.º 3 (µg/L)	AOF n.º 4 (µg/L)	Promedio ± DE (µg/L)	RSD (%)
superficie del agua	6,26	6,27	6,79	6,77	6,52±0,30	4,6
aguas residuales 1	10,23	10,03	9,31	9,21	9,70±0,51	5,3
aguas residuales 2	7,36	6,99	7,61	7,21	7,29±0,26	3,6

CONCLUSIÓN

Determinación del parámetro de suma AOF de acuerdo a DIN 38409-59 permite rápido y confiable cribado de PFAS en varias muestras de agua. Ideal para el seguimiento, este enfoque puede servir como un método complementario para el análisis específico completo, lento y costoso de los PFAS mediante, por ejemplo, LC-MS/MS. Con la posibilidad de preparación de muestras automatizada en combinación con un análisis completamente automatizado por CIC, esta es una técnica, confiable, completamente automatizada y sencilla para el análisis AOF de rutina. El análisis AOF con CIC según

DIN 38409-59 es, por lo tanto, un método rápido para monitorear PFAS en fuentes de agua.

Además de AOF, DIN 38409-59 también describe el análisis de halógenos unidos orgánicamente adsorbibles cloro (AOCl), bromo (AOBr), y Yodo (AOI), y el suma de los halógenos unidos orgánicamente adsorbibles (CIC-AOX_(Cl)) con la misma configuración del sistema y parámetros de método. Esto además permite a los laboratorios informar resultados individuales, rápidos y confiables para todos estos componentes.

REFERENCIAS

1. Gehrenkemper, L.; Simón, F.; Roesch, P.; et al. Determinación de los parámetros de suma de flúor ligados orgánicamente en muestras de agua de río: comparación de la cromatografía iónica de combustión (CIC) y la espectrometría de absorción molecular en horno de grafito de fuente continua de alta resolución (HR-CS-GFMS). *Anal. Bioanal. química* **2021**, *413* (1), 103–115. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y>
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. t Contribución de sustancias seleccionadas de perfluoroalquilo y polifluoroalquilo al flúor unido orgánicamente absorbible en ríos alemanes y en aguas subterráneas altamente contaminadas. *quimiosfera* **2016**, *145*, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.113>
3. Lanciki, A. Flúor orgánico absorbible (AOF): un parámetro de suma para la detección no dirigida de sustancias alquílicas perfluoradas y polifluoradas (PFAS) en aguas. WP-078ES, Metrohm AG **2021**.
4. Zapatero, J.; Tettenhorst, 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**.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm México
Calle. Xicoténcatl 181, Col.
Del Carmen, Alcaldía
Coyoacán.
04100. Ciudad de México
México

info@metrohm.mx

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).