



Application Note AN-CIC-033

Monitoraggio dei PFAS nelle fonti d'acqua

Analisi del fluoro adsorbibile organicamente legato (AOF) non mirata mediante CIC

Sostanze alchiliche per e polifluorurate (PFAS) sono migliaia di molecole organiche in cui tutti gli atomi di idrogeno su almeno un carbonio sono sostituiti da fluoro [1]. I PFAS sono ampiamente utilizzati in diversi settori, ad esempio come tensioattivi per schiume filmogene o come agenti impregnanti per imballaggi [2]. A causa della loro estrema persistenza, sono chiamati «chimiche per sempre», poiché i composti a catena più lunga si accumulano nell'ambiente e si biomagnificano [3]. Gli impatti negativi sulla salute hanno costretto gli organismi governativi e di standardizzazione ad agire contro i PFAS più dannosi, ma sono necessarie tecniche analitiche adeguate per

tracciare e regolare queste sostanze chimiche. L'analisi mirata dei PFAS è complessa e richiede una strumentazione costosa [4]. Al contrario, determinare i parametri di somma non mirati è un modo più semplice per eseguire lo screening dei PFAS. Il **fluoro adsorbibile legato organicamente (AOF)** è un parametro somma che copre un ampio spettro di organofluorini. L'analisi AOF è un metodo di screening adeguato per i PFAS in acqua. La norma DIN 38409-59 descrive come utilizzare la combinazione di **combustione piroidrolitica** e **cromatografia ionica (CIC)** per l'analisi AOF, per la quale Metrohm fornisce una soluzione solida e affidabile.

CAMPIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE

Tre diversi campioni ambientali acquosi, uno di superficie e due di scarico, sono stati analizzati per il loro contenuto di AOF seguendo la procedura indicata nella **DIN 38409-59**.

A differenza di altri alogeni adsorbibili legati organicamente (cioè, AOCl, AOBr e AOI), è fondamentale per la determinazione dell'AOF che i campioni abbiano un pH neutro per evitare l'assorbimento di fluoro inorganico. Pertanto, i campioni sono stati preparati aggiungendo 0,5 mL di una soluzione di nitrato di sodio 2 mol/L a 100 mL di campione. L'adsorbimento dell'organofluoro è stato ottenuto su carbone attivo come fase di preparazione

automatizzata del campione (APU sim, Analytik Jena). L'automazione lo rende un metodo di preparazione standardizzato con un'eccellente ripetibilità e un'elevata produttività del campione. In breve, 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 velocità di flusso di 3 mL/min. Dopo aver terminato la preparazione del campione, il contenuto completo delle due cartucce viene trasferito in due contenitori ceramici separati per l'analisi mediante 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).



Figure 1. Configurazione del circuito integrato di combustione composta da un 930 Compact IC flex (2.930.2560), un modulo assorbitore 920 (2.920.0010), un modulo di combustione (forno + ABD, 2.136.0700) e un campionatore automatico MMS 5000 (2.136.0800) configurato per campioni solidi (6.7302.000).

L'autocampionatore trasferisce automaticamente le barche campione nel modulo di combustione, dove vengono bruciate a una temperatura di 1050 °C. Con il flusso di gas, il fluoro volatilizzato (accanto ad altri alogeni e zolfo) viene trasferito nel modulo assorbitore 920 e assorbito nella fase acquosa. La gestione dei liquidi precisa e automatizzata viene eseguita con Dosinos, trasferendo il campione acquoso nell'IC (930 Compact IC flex) per l'analisi. Per mantenere bassi lo sfondo e i limiti di rilevamento del fluoro, è essenziale utilizzare sostanze chimiche pulite che siano almeno del grado di purezza «per analisi».

La separazione del fluoruro (tempo di ritenzione 6,2 minuti) dagli altri alogeni si ottiene su una colonna 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 automatico 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 parziale intelligente Metrohm (MiPT). È stato ottenuto un intervallo di calibrazione di 0,01–0,5 mg/L utilizzando uno standard con diversi volumi di iniezione (4–200 µL).

Il limite di rilevabilità del metodo e le prestazioni del metodo sono stati verificati 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.

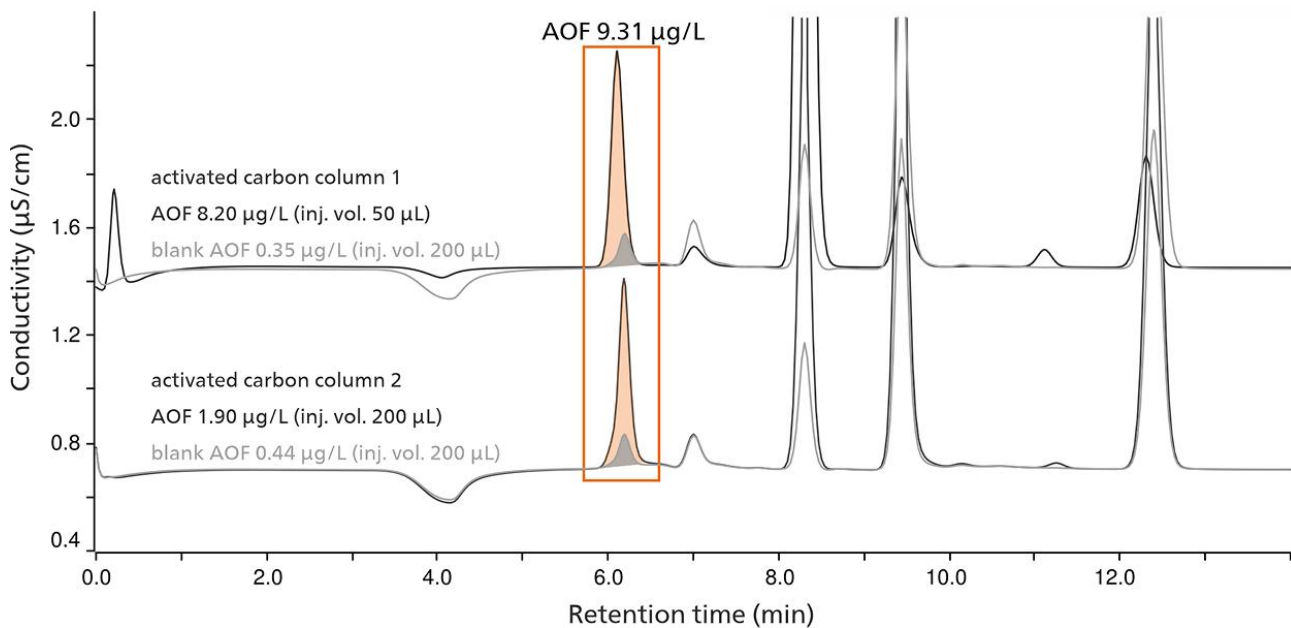


Figure 2. Cromatogrammi per un campione di acque reflue. È stata trovata una concentrazione di AOF di 7,85 µg/L sulla prima colonna di carbonio e 1,46 µg/L sulla seconda colonna di carbonio. Ciò si aggiunge a una concentrazione AOF totale di 9,31 µg/L per questo campione. Questo è il risultato dopo la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

Le concentrazioni finali del campione sono 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).

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

$c(AOF)$	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

RISULTATI

Tutti i campioni sono stati analizzati in replicati (n=4). Tutte le acque contenevano tracce di concentrazione di AOF che andavano da una media di 6,52 µg/L a 9,70 µg/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 l'analisi di routine, il bianco del metodo è stato determinato in 1,1 µg/L per AOF (basato su acqua ultrapura e comprendente tutte le fasi di preparazione del campione e combustione).

Tabella 1. Risultati delle analisi AOF per campioni di acque superficiali e reflue. La tabella mostra i risultati AOF per i quattro replicati misurati di ciascun campione, la deviazione media e standard (SD) e la deviazione standard relativa (RSD) determinata con la formula mostrata sopra. Le concentrazioni AOF sono corrette per il contenuto in bianco come richiesto dalla DIN 38409-59.

Campione	AOF #1 (µg/L)	AOF #2 (µg/L)	AOF #3 (µg/L)	AOF #4 (µg/L)	Media ± DS (µg/L)	RSD (%)
Acqua superficiale	6,26	6,27	6,79	6,77	6,52±0,30	4,6
Acque reflue 1	10,23	10,03	9,31	9,21	9,70±0,51	5,3
Acque reflue 2	7,36	6,99	7,61	7,21	7,29±0,26	3,6

CONCLUSIONE

Determinazione del parametro somma AOF secondo DIN 38409-59 consente lo screening dei PFAS veloce e affidabile in vari campioni d'acqua. Ideale per il monitoraggio, questo approccio può fungere da metodo supplementare per l'analisi mirata completa, dispendiosa in termini di tempo e costosa dei PFAS mediante, ad esempio, LC-MS/MS. Con la possibilità di preparazione automatizzata del campione in combinazione con un'analisi completamente automatizzata da CIC, questa è una tecnica facile, affidabile, completamente automatizzata e diretta per

l'analisi AOF di routine. L'analisi AOF con CIC secondo DIN 38409-59 è quindi un metodo rapido per monitorare i PFAS nelle fonti d'acqua.

Oltre all'AOF, la DIN 38409-59 descrive anche l'analisi degli alogeni adsorbibili legati organicamente cloro (AOCl), bromo (AOBR), e iodio (AOI), e la somma dei alogeni adsorbibili a legame organico (CIC-AOX_(Cl)) con la stessa configurazione del sistema e parametri del metodo. Ciò consente inoltre ai laboratori di riportare risultati individuali, rapidi e affidabili per tutti questi componenti.

RIFERIMENTI

1. Gehrenkemper, L.; Simone, F.; Roesch, P.; et al. Determinazione dei parametri della somma di fluoro legati organicamente nei campioni di acqua fluviale: confronto tra cromatografia ionica di combustione (CIC) e spettrometria di assorbimento molecolare con forno di grafite sorgente ad alta risoluzione (HR-CS-GFMAS). *Analitica. Bioanalitica. Chimica*. **2021**, *413* (1), 103–115. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y>
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. Contributo di sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche selezionate al fluoro adsorbibile legato organicamente nei fiumi tedeschi e in acque sotterranee altamente contaminate. *Chemosfera* **2016**, *145*, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.113>
3. Lanciki, A. Fluoro organico adsorbibile (AOF) - un parametro somma per lo screening non mirato di sostanze alchiliche per e polifluorurate (PFAS) nelle acque. WP-078EN, Metrohm AG **2021**.
4. Calzolaio, J.; Tettenhorst, D. Metodo 537.1: Determinazione di sostanze alchiliche per- e polifluorurate selezionate nell'acqua potabile mediante estrazione in fase solida e cromatografia liquida/spettrometria di massa tandem (LC/MS/MS). NOI Agenzia per la protezione ambientale, Ufficio di ricerca e sviluppo, Centro nazionale per la valutazione ambientale, 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).