



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/DIS 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 pirolitica. 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**).

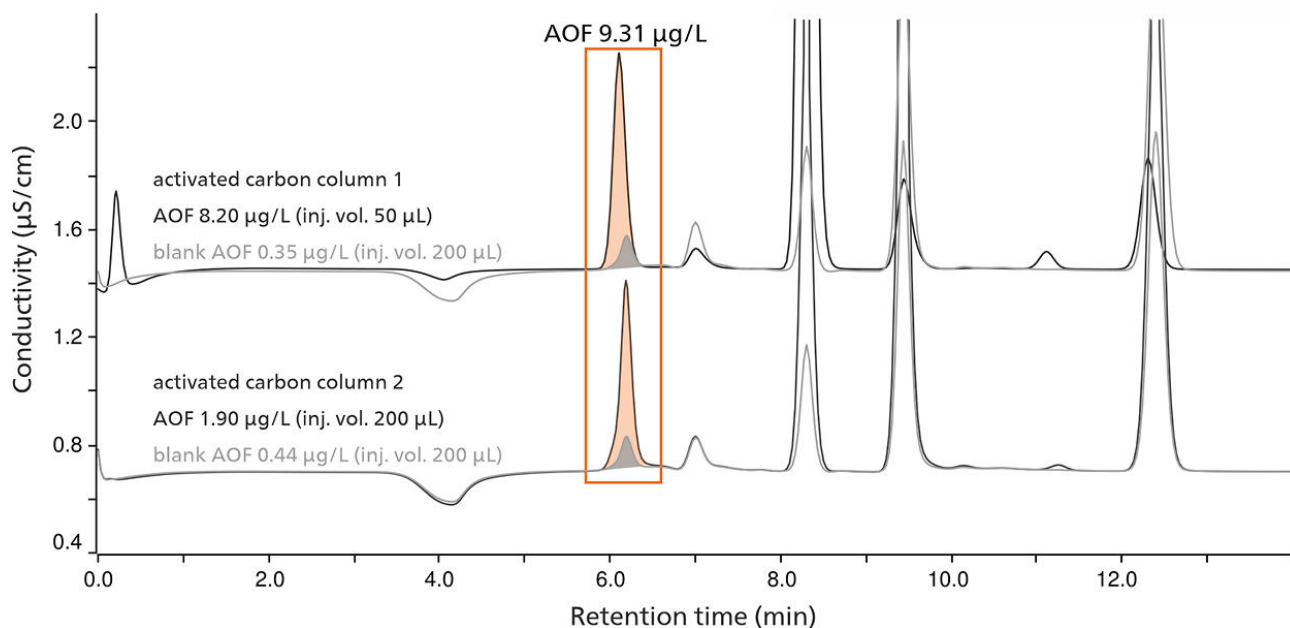
La produzione automatizzata dell'eluente con il modulo di produzione dell'eluente 941 consente il funzionamento continuo e quasi senza supervisione del CIC, aumentando le prestazioni complessive e l'efficienza dell'analisi.

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 $\pm$ 0.30	4.6
Wastewater 1	10.23	4.56	9.31	9.21	9.70 $\pm$ 0.51	5.3
Wastewater 2	7.36	6.99	7.61	7.21	7.29 $\pm$ 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/DIS 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).