



Application Note AN-CIC-033

Monitoramento de PFASs em fontes de água

Análise de flúor adsorvível organicamente ligado (AOF) não direcionado por CIC

Substâncias alquílicas per e polifluoradas (PFASs) são milhares de moléculas orgânicas nas quais todos os átomos de hidrogênio em pelo menos um carbono são substituídos por flúor [1]. Os PFASs são amplamente utilizados em diferentes indústrias, por exemplo, como surfactantes para espumas formadoras de filme ou como agentes de impregnacão para embalagens [2]. Devido à sua extrema persistência, são chamados de «produtos químicos eternos», pois compostos de cadeia mais longa acumulam-se no ambiente e biomagnificam-se [3]. Os impactos negativos à saúde forcaram órgãos governamentais e de padronização a tomar medidas contra os PFASs mais nocivos, mas são necessárias

técnicas analíticas adequadas para rastrear e regular esses produtos químicos. A análise direcionada de PFASs é complexa e requer instrumentação cara [4]. Por outro lado, determinar parâmetros de soma não direcionados é uma maneira mais fácil de rastrear PFASs. Flúor adsorvível ligado organicamente (AOF) é um parâmetro de soma que abrange um amplo espectro de organofluorados. A análise AOF é um método de triagem adequado para PFASs na água. A norma DIN 38409-59 descreve como utilizar a combinação de **combustão pirohidrolítica** e **cromatografia iônica** (CIC) para análise AOF – para a qual a Metrohm fornece uma solução robusta e confiável.

AMOSTRA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

Três amostras ambientais aquosas diferentes — uma de água superficial e duas de águas residuais — foram analisadas quanto ao seu conteúdo de AOF seguindo o procedimento fornecido em **DIN 38409-59**.

Ao contrário de outros halogênios adsorvíveis organicamente ligados (ou seja, AOCl, AOBr e AOI), é crucial para a determinação de AOF que as amostras tenham um pH neutro para evitar a absorção de flúor inorgânico. Portanto, as amostras foram preparadas adicionando 0,5 mL de uma solução de nitrato de sódio 2 mol/L a 100 mL de amostra. A adsorção de organofluorado foi obtida em carvão ativado como uma etapa automatizada de preparação de amostra

(APU sim, Analytik Jena). A automação o torna um método de preparação padronizado com excelente repetibilidade e alto rendimento de amostra. Em resumo, dois cartuchos de carbono conectados em série são lavados com 100 mL de amostra com uma vazão de 3 mL/min. Após a adsorção, os dois cartuchos de carbono são lavados com 25 mL de uma solução de nitrato de sódio de 0,01 mol/L a uma vazão de 3 mL/min. Após terminar a preparação da amostra, o conteúdo completo dos dois cartuchos é transferido para dois barcos de cerâmica separados para análise por CIC.

EXPERIMENTO

O carvão ativado contendo todo o flúor adsorvível ligado organicamente é analisado por combustão pirohidrolítica. O sistema CIC consiste em um

amostrador automático para amostras sólidas, um módulo de combustão, um módulo absorvedor e um cromatógrafo iônico (IC) (Figura 1).



Figure 1. Configuração de CI de combustão consistindo de um CI compacto 930 flex (2.930.2560), um módulo absorvedor 920 (2.920.0010), um módulo de combustão (forno + ABD, 2.136.0700) e um amostrador automático MMS 5000 (2.136.0800) configurado para amostras sólidas (6.7302.000).

O amostrador automático transfere automaticamente os recipientes de amostra para o módulo de combustão, onde são queimados a uma temperatura de 1050 °C. Com o fluxo de gás, o flúor volatilizado (junto com outros halogênios e enxofre) é transferido para o Módulo Absorvedor 920 e absorvido pela fase aquosa. O manuseio preciso e automatizado de líquidos é feito com o Dosinos, transferindo a amostra aquosa para o CI (930 Compact IC flex) para análise. Para manter o fundo e os limites de detecção de flúor baixos, é essencial usar produtos químicos limpos que tenham pelo menos o grau de pureza «por análise». A separação do flúor (tempo de retenção de 6,2 minutos) de outros halogênios é obtida em uma coluna Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 em combinação com a coluna A Supp 5 Guard/4.0 (**Figura 2**).

A produção automatizada de eluentes com o Módulo

de Produção de Eluentes 941 permite a operação contínua e quase autônoma do CIC, aumentando o desempenho geral e a eficiência da análise.

A calibração (0,01–0,5 mg/L) foi realizada automaticamente a partir de uma solução padrão (fluoreto de sódio, 0,5 mg/L) aplicando a técnica de injeção de loop parcial inteligente (MiPT) da Metrohm. Uma faixa de calibração de 0,01–0,5 mg/L foi alcançada usando um padrão com diferentes volumes de injeção (4–200 µL).

O limite de detecção do método e o desempenho do método foram verificados com materiais de referência padronizados (ácido 4-fluorobenzóico) e brancos (água ultrapura) preparados da mesma forma que as amostras e analisados quanto ao seu conteúdo de AOF.

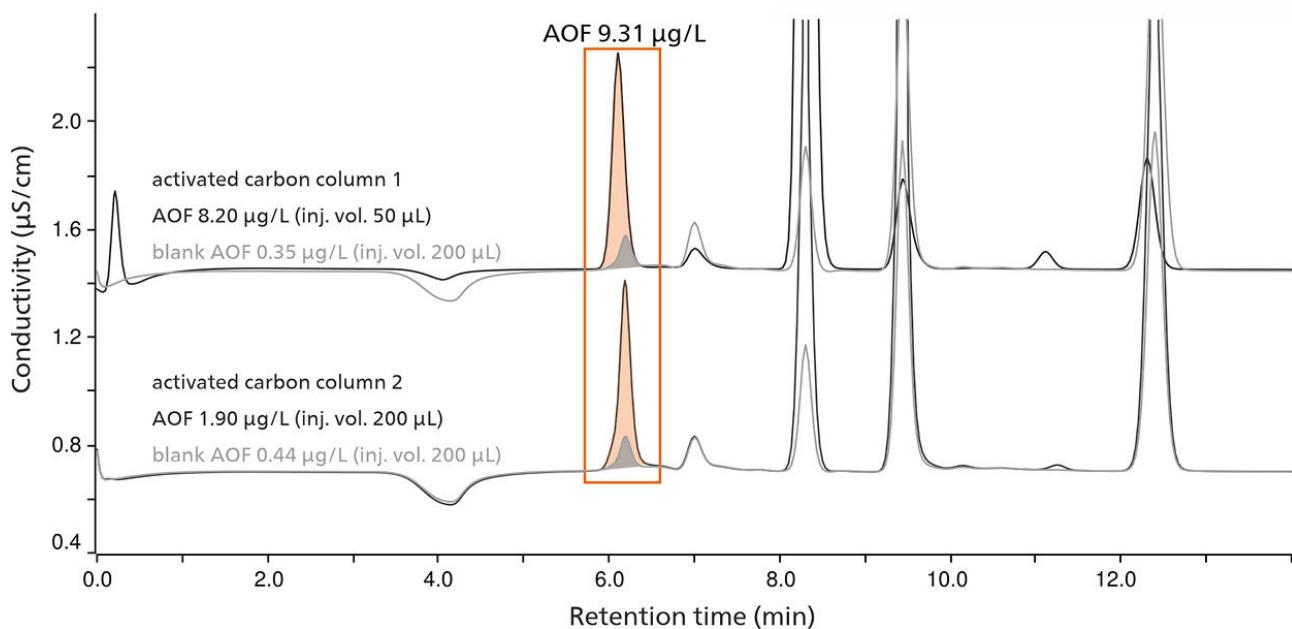


Figura 2. Cromatogramas para uma amostra de águas residuais. Uma concentração de AOF de 7,85 µg/L foi encontrada na primeira coluna de carbono e 1,46 µg/L na segunda coluna de carbono. Isso totaliza uma concentração de AOF de 9,31 µg/L para esta amostra. Este é o resultado após a subtração em branco. Os respectivos espaços em branco do AOF também são mostrados em cinza.

As concentrações finais da amostra são calculadas de acordo com a fórmula abaixo. Assim, a concentração final de AOF é a soma do conteúdo medido para os

dois cartuchos subsequentes após a subtração do branco (Figura 2).

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

$c(AOF)$	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_{Smp}	Volume of the sample that was used for adsorption in L
$c(F^-)_{BW}$	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_{SmpBW}	Volume of the blank solution that was used for adsorption in L

Todas as amostras foram analisadas em réplicas ($n=4$). Todas as águas continham concentrações vestigiais de AOF variando de uma média de 6,52 µg/L a 9,70 µg/L, com concentrações mais baixas encontradas em águas superficiais em comparação com águas residuais (Tabela 1). Embora as concentrações de AOF

sejam geralmente baixas e a preparação da amostra possa ser complexa, a automação do processamento da amostra e da análise garante excelente repetibilidade. Para as réplicas, foram alcançados RSDs de 3,6–5,3% ($n=4$).

Para análise de rotina, o branco do método foi

determinado como 1,1 µg/L para AOF (com base em água ultrapura e incluindo todas as etapas de

preparação e combustão da amostra).

Tabela 1. Resultados das análises AOF para amostras de águas superficiais e residuais. A tabela mostra os resultados da AOF para as quatro réplicas medidas de cada amostra, a média e o desvio padrão (DP) e o desvio padrão relativo (RSD), conforme determinado pela fórmula mostrada acima. As concentrações de AOF são corrigidas para o conteúdo em branco, conforme exigido pela norma DIN 38409-59.

Amostra	AOF #1 (µg/L)	AOF #2 (µg/L)	AOF #3 (µg/L)	AOF #4 (µg/L)	Média ± DP (µg/L)	DPR (%)
Água de superfície	6,26	6,27	6,79	6,77	6,52±0,30	4,6
Águas residuais 1	10,23	10,03	9,31	9,21	9,70±0,51	5,3
Águas Residuais 2	7,36	6,99	7,61	7,21	7,29±0,26	3,6

Determinação do parâmetro soma **AOF** de acordo com DIN 38409-59 permite um rápido e confiável **triagem de PFASs** em várias amostras de água. Ideal para monitoramento, essa abordagem pode servir como um método suplementar para a análise abrangente, demorada e cara de PFASs, por exemplo, LC-MS/MS. Com a possibilidade de preparação automatizada de amostras em combinação com uma análise totalmente automatizada por CIC, essa é uma técnica fácil, confiável, totalmente automatizada e direta para análise de AOF de rotina. A análise AOF com CIC de acordo com DIN 38409-59 é, portanto,

um método rápido para monitorar PFASs em fontes de água.

Além da AOF, a DIN 38409-59 também descreve a análise de halogênios adsorvíveis organicamente ligados **cloro (AOCl)**, **bromo (AOBr)**, e **iodo (AOI)**, e o **soma do halogênios adsorvíveis organicamente ligados (CIC-AOX_(Cl))** com a mesma configuração do sistema e parâmetros do método. Isso também permite que os laboratórios relatem resultados individuais, rápidos e confiáveis para todos esses componentes.

REFERÊNCIAS

1. Gehrenkemper, L.; Simão, F.; Roesch, P.; e outros. Determinação de parâmetros de soma de flúor organicamente ligado em amostras de água de rio — Comparação entre cromatografia de íons de combustão (CIC) e espectrometria de absorção molecular de fonte contínua de grafite de alta resolução (HR-CS-GFMAS). *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. Contribuição de substâncias perfluoroalquílicas e polifluoroalquílicas selecionadas para o flúor adsorvível ligado organicamente em rios alemães e em águas subterrâneas altamente contaminadas. *Quimofera* **2016**, 145, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.113>
3. Lanciki, A. Flúor orgânico adsorvível (AOF) - um parâmetro de soma para triagem não direcionada de substâncias alquilas per e polifluoradas (PFASs) em águas. WP-078PT, Metrohm AG **2021**.
4. Sapateiro, J.; Tettenhorst, D. Método 537.1: Determinação de substâncias alquilas perfluoradas e polifluoradas selecionadas em água potável por extração em fase sólida e cromatografia líquida/espectrometria de massa em tandem (LC/MS/MS). NÓS Agência de Proteção Ambiental, Escritório de Pesquisa e Desenvolvimento, Centro Nacional de Avaliação Ambiental, Washington, DC, **2018**.

REFERÊNCIAS

Referência interna: AW CI CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Brasil
Rua Minerva, 161
05007-030 São Paulo

metrohm@metrohm.com.br

CONFIGURAÇÃO



930 Combustion IC PP (AJ)

The 930 Combustion IC PP (AJ) enables the analysis of halogens and sulfur in flammable samples of all types using inline combustion digestion (pyrohydrolysis) with subsequent ion chromatography determination (Combustion IC). It comprises all required components, e.g., the Combustion Module from Analytik Jena (2.136.0700), the 920 Absorber Module, the 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg, and the MagIC Net software. If necessary, the 930 Metrohm Combustion IC package can be supplemented with an Autosampler for solid or liquid samples (MMS 5000 Autosampler). The entire analysis, including sample input and sample digestion, is completely automated and is completely controlled by MagIC Net.



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

The Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 reliably protects the Metrosep A Supp 5 and 7 IC anion columns against contamination from the sample or the eluent. It contains the same separation material as the Metrosep A Supp 5, is also made of PEEK, and is screwed directly onto the respective separation column with virtually no dead volume ("On Column Guard System"). The guard column prolongs the service life of the analytical column, with practically no influence on its chromatographic separating efficiency. The economical price and simple handling make using the A Supp 5 Guard/4.0 highly recommended.



Metrosep A Supp 5 - 250/4.0

The high-performance separation column from Metrohm with an extremely high number of plates for the most demanding separation tasks. Even complex separation problems can be solved easily and reproducibly with the Metrosep A Supp 5 - 250/4.0. The high capacity of the column allows, for example, the detection of 1 µg/L bromate along with 150 mg/L chloride without sample preparation. The range of applications possible with this column far exceeds the detection of standard anions. The Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 is the column of choice when it comes to reliable monitoring of the high purity standards in the semiconductor industry or of the boiler feed water of power plants.



930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

The 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg is the intelligent Compact IC instrument with **column oven**, **sequential suppression**, **peristaltic pump** for suppressor regeneration and built-in **degasser**. The instrument can be used with any separation and detection methods.

Typical areas of application:

- Anion or cation determinations with sequential suppression and conductivity detection



920 Absorber Module

The 920 Absorber Module combines the Combustion Module with the ion chromatograph. The 920 Absorber Module ensures that the gaseous compounds of the analytes are dissolved and channeled to the IC. It is responsible for the entire Liquid Handling. In addition to Combustion IC, it can also be used for gas analysis.



MMS 5000 Autosampler (AJ)

Autosampler MMS 5000 (AJ) made by Analytik Jena for use with the Metrohm Combustion IC for fully automatic analysis of liquid and solid samples. To adapt the modular Multi-Matrix sampler to the correct sample type, either the liquids kit (6.7303.000) or the solids kit (6.7302.000) must be used.