



Herausforderung

Eine einfache, schnelle und empfindliche Bestimmung des Gesamtfluors in Abwässern.

Lösung

Für die Bestimmung der Summe von fluorierten Verbindungen (Summenparameter) ist ein Verfahren auf Basis der hochauflösenden Kontinuumsstrahler-Graphitrohr-MolekülabSORPTIONS-spektrometrie (HR-CS GF MAS) entwickelt worden.

Zielpublikum

Laboratorien mit Bedarf an hoher Nachweisstärke für die Gesamtfluor-Analytik.

Eine innovative Methode für die schnelle, empfindliche und einfache Analyse von Gesamtfluor in Abwässern

Einleitung

Die Einführung von Kohlenstoff-Fluor-Bindungen in organische Verbindungen kann deren chemische und physikalische Eigenschaften im Vergleich zu ihren nicht fluorierten Analoga deutlich verändern.^[1] Viele der wichtigsten Produkte der chemischen und biowissenschaftlichen Industrie, von Arzneimitteln über Chemikalien bis hin zu Polymeren, basieren auf der angewandten organischen Fluorchemie.

Die zunehmenden Produktionsmengen an fluorierten organischen Verbindungen führen erwartungsgemäß zu einem wachsenden Eintrag dieser Stoffklasse in die Umwelt. Einige dieser Stoffe sind bereits als persistente organische Schadstoffe deklariert worden und in nationalen und internationalen Regularien aufgeführt (European water framework directive, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants).

Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) sind eine Klasse synthetischer Chemikalien, die zahlreiche analytische Herausforderungen mit sich bringen, hinzu kommt ihre Nachweisbarkeit in einer Vielzahl von unterschiedlichen Umweltproben.^[2] In den USA zum Beispiel besteht das Risiko, dass PFAS öffentliche Trinkwassersysteme kontaminieren, die schätzungsweise 19 Millionen Menschen betreffen.^[3] Die US-Umweltschutzbehörde EPA (United States Environmental Protection Agency) setzt einen ambitionierten PFAS-Aktionsplan mit hohem Einsatz um.^[2] Die EPA hat für die Summe von Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) einen Grenzwert von 70 ng/l für Trinkwasser festgelegt. Zudem wird durch die Behörde ein potenzielles Schnell-Screening-Tool entwickelt, mit dem sich das Vorhandensein und Nichtvorhandensein von PFAS einfach feststellen lässt und eine Quantifizierung des gesamten organisch gebundenen Fluors (TOF) ermöglicht wird.^[4]

Daher wird eine empfindliche, schnelle und einfache TOF-Detektionsschritt für die Überwachung und Kontrolle von Umweltproben benötigt. Die in dieser Applikationsschrift vorgestellte Methode basiert auf einer Kombination aus Festphasenextraktion (SPE) und hochauflösender Kontinuumsstrahler-Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS GF MAS). In der Applikationsschrift „Bestimmung von PFAS in Böden und Klärschlämmen als Summenparameter EOF“, wird das

Festphasenextraktionsverfahren (SPE) für die Extraktion von Fluorverbindungen im Detail beschrieben. Die HR-CS GF MAS wurde für die Quantifizierung des Gesamtfluors mittels In-situ-Bildung von Gallium(I)-fluorid (GaF)-Molekülen eingesetzt. In diesem Dokument liegt der Fokus auf der Steigerung der Leistungsfähigkeit der Analyse von Gesamtfluor (TF) in Abwasser durch Optimierung der HR-CS GF MAS-Methode und Anwendung von innovativen Kalibrierstrategien.

Strategie der Methodenentwicklung

Die Robustheit der HR-CS GF MAS-Methode zur Quantifizierung von fluorierten organischen Verbindungen in Form des Summenparameters ist gegenüber verschiedener Verbindungsarten optimiert worden. Die aktuelle Forschung zeigt, dass Gallium einen äußerst empfindlichen Fluornachweis über die Bildung von diatomarem GaF ermöglicht. Die charakteristische Absorption des GaF wird mittels HR-CS-GF MAS gemessen. Zur Steigerung der Signalintensität wird das Graphitrohr vor der Injektion der Probe mit dem Molekülbildungsmittel (Ga) und Modifikatoren (Pd/Mg/Zr/Ba) vollautomatisch konditioniert. Aus der Literatur ist bekannt, dass

Schmelzpunkt/Dampfdruck der fluorierten Verbindungen die Rückgewinnungsraten der verschiedenen Verbindungen erheblich beeinflusst. Daher wurden die Trocknungs- und Pyrolyseschritte im Temperatur-Zeit-Programm hinsichtlich eines möglichst geringen Analytverlustes optimiert. Um den Optimierungserfolg einschätzen zu können, wurden 24 verschiedene Fluorverbindungen mit unterschiedlicher Anzahl von Fluoratomen und Siedepunkten ausgewählt. Es wurden Kalibrierstrategien entwickelt, um die beste Wiederfindungsrate für diese Beispielverbindungen zu erzielen.

Material und Methoden

Reagenzien

- Hochreine HNO_3
- Triton™ X-100, alternativ Tergitol™ 15-S-9
- Pd/Mg/Zr-Modifizier (1 g/l Pd, 0,5 g/l Mg, 0,02 g/l Zr)
- Ba-Modifizier (10 mg/l)
- Ga-Lösung (10 g/l)
- Zr-Standard (1 g/l, stabilisiert in HCl)
- Zertifizierter F-Standard (0,1 g/l F als NaF)
- Perfluorooctansulfonsäure (PFOS, 100 µg/ml in Methanol)
- Perfluorooctansäure (PFOA, 100 µg/ml in Methanol)

Proben

- QC-Probe: Mischung aus 24 Verbindungen mit organisch gebundenem Fluor (TOF ca. 128 µg/l)
- Abwasser

Geräteparameter

Für die Bestimmung von Fluor wurde das Graphitrohr-AAS contrAA 800 G/D verwendet, das von der Software ASpect CS gesteuert wird. Zunächst wurde das eingesetzte Graphitrohr mit Zirkonium (35 µl Stammlösung, 6-mal injiziert) beschichtet. Zur Messung des Fluorgehalts wurde die Intensität der Galliummonofluorid-Absorptionsbande herangezogen. Während der Analyse

wird Fluor in Gegenwart von Gallium quantitativ in GaF umgewandelt. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wurde ein Konditionierungsabschnitt in das Temperatur-Zeit-Programm aufgenommen. Jede Messung wurde mit drei Replikaten durchgeführt. Tabelle 2 und Tabelle 3 zeigen die Methodeneinstellungen und das Ofenprogramm.

Tabelle 1: Gerätekonfiguration und verwendetes Material

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA 800 G/D
Probengeber	AS-GF
Graphitrohrtyp	PIN-Plattform-Rohr (Zr-beschichtet)
Injiziertes Probenvolumen	20 µL
Spüllösung	2 Vol.% HNO_3 und 0,05 Gew% Triton™ X-100, alternativ Tergitol™ 15-S-9

Tabelle 2: Methodeneinstellungen und Auswerteparameter

Molekül	Wellenlänge [nm]	Anzahl der Auswertepixel	Pyrolyse-temperatur [°C]	Atomisierungs-temperatur [°C]	Rampe [°C/s]	Messzeit [s]	Modifizier	Untergrund-korrektur
GaF	211,248	5	500	1.450	1.200	6,5	5 µL Pd/Mg/Zr-Lösung* 5 µL Ga-Lösung* 3 µL Ga-Lösung 5 µL Ba-Lösung	IBC

IBC: Iterative Basislinienkorrektur (Iterative baseline correction)

*Thermische Vorbehandlung

Tabelle 3: Temperatur-Zeit-Programm

Schritt	Bezeichnung	Temperatur (°C)	Rampe (°C/s)	Haltezeit (s)	Gasfluss (Ar)
1	Trocknung*	80	6	5	Max
2	Trocknung	100	6	5	Max
3	Trocknung	160	10	5	Max
4	Trocknung	350	25	10	Max
5	Trocknung	1.100	500	12	Max
6	Trocknung	70	NP	10	Max
7	Trocknung**	80	2	10	Max
8	Trocknung	110	5	15	Max
9	Pyrolyse	250	50	5	Max
10	Pyrolyse	500	200	5	Max
11	Gasanpassung	500	0	5	Stopp
12	Atomisierung	1.450	1.200	5	Stopp
13	Ausheizen	2.450	1.200	4	Max

*Injektion der Modifizier für die thermische Vorbehandlung

**Proben- und Modifizier-Injektion

Kalibrierung

Aus der bisherigen Forschung und Literatur geht hervor, dass der Schmelzpunkt bzw. der Dampfdruck fluorierter Verbindungen eine wichtige Rolle für die Gesamtfluoranalyse mit der vorgestellten Technik spielt. Ist der Dampfdruck einer Substanz hoch, besteht das Risiko, dass der Analyt im Argonstrom vor dem Detektionsschritt weitestgehend entfernt wird. Daher sollten die Kalibrierstandards möglichst so ausgewählt werden, dass die Zusammensetzung der fluorierten Verbindungen den erwarteten Probenanalyten entsprechen. Für die Optimierung der Abwasseranalyse werden in dieser Schrift drei verschiedene Kalibrieransätze vorgestellt, deren individuelle Bestandteile in Tabelle 4 aufgeführt sind.

Für die anorganische Fluorkalibrierung (anorganisches F) wurde eine NaF-Stammlösung (1000 mg/l F) als Grundlage der Kalibrierstandards verwendet. Für die Herstellung organischer Fluorstandards (organisches F) wurden drei gängige fluorierte Verbindungen – PFOS, PFOA und HFPO-DA – ausgewählt. Der Mischstandard für anorganisches und organisches F wurde mit NaF, PFOS, PFOA und HFPO-DA angesetzt.

Tabelle 5 zeigt die Konzentrationen und Extinktionen der Standards sowie die Linearität der Kalibrierung. In Bezug auf die Kalibrierkurven und die gemessenen Blindwerte wurde die geringste Nachweisgrenze (4,0 µg/l F) mit der anorganischen und organischen Mischungskalibrierung erreicht. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, zeigen die anorganischen Fluorid-Kalibrierstandards die größte Signalintensität, während die organischen Kalibrierstandards niedrigere Intensitäten hervorrufen. Die unterschiedlichen Messsignalintensitäten von organischen und anorganischen Substanzen beruhen auf ihren thermischen Eigenschaften. Während der Trocknungs- und Pyrolyseschritte des Ofenprogramms gehen flüchtige PFAS teilweise verloren. Anorganisches Fluorid ist während dieser Schritte jedoch thermisch stabil. In Tabelle 6 sind die Signalverläufe (Extinktion blau) bei 211,248 nm aus den drei Kalibrieransätzen dargestellt. Eine spektrale Interferenz ist in diesen Messreihen nicht beobachtet worden.

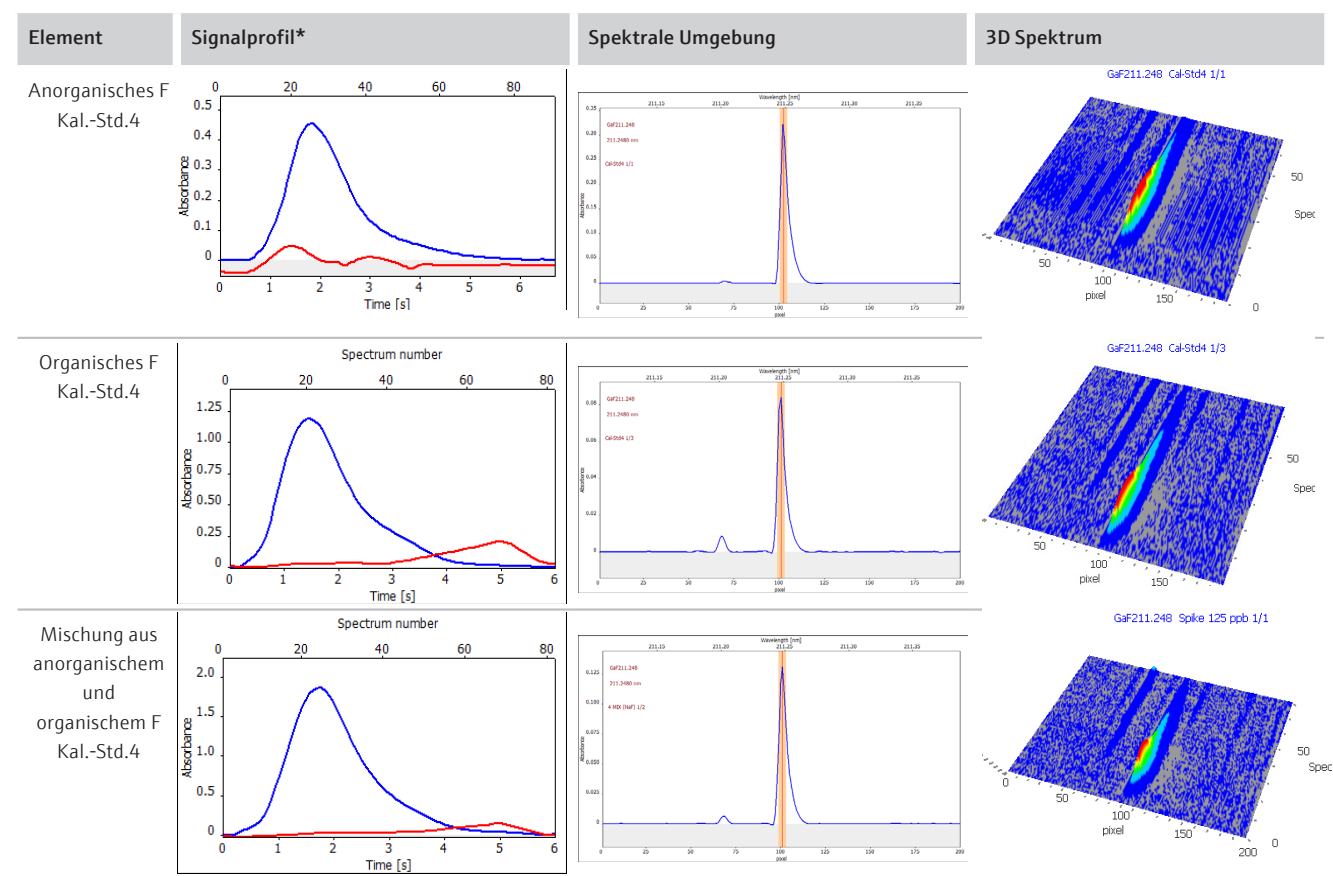
Tabelle 4: Ansätze zur Kalibrierung

Bezeichnung	Fluorverbindungen	Verhältnis
Anorganisches F	NaF	
Organisches F	PFOS, PFOA, HFPO-DA	1:1:1
Mischung aus anorganischem und organischem F	NaF, PFOS, PFOA, HFPO-DA	1:1:1:1

Tabelle 5: Kalibrierfunktionen

Bezeichnung	Konzentration	Anorganisches F	Organisches F	Mischung aus anorganischem und organischem Fluor
Einheit	µg/l	Extinktion	Extinktion	Extinktion
Kal.-Null	0	0,1726	0,1153	0,1709
Kal.-Std.1	125	1,6650	0,5177	1,1601
Kal.-Std.2	250	3,0402	1,0367	1,7833
Kal.-Std.3	375	4,4542	1,4847	2,4628
Kal.-Std.4	500	5,9955	1,9403	3,0694
R ² _(adj)		0,9993	0,9999	0,9808
Nachweisgrenze (µg/l)		7,74	12,58	4,00

Tabelle 6: Typische Signalverläufe und die spektrale Umgebung der Analytbande



*blau: Analytsignal; rot: Untergrundsignal

Ergebnisse und Diskussion

Ergebnis der anorganischen F-Kalibrierstrategie

Mit der anorganischen F-Kalibrierstrategie weist der QC-Standard für 24 fluorierte organische Verbindungen eine Wiederfindungsrate von 38 % auf (Tabelle 7). Die Unterschiede zwischen den Verbindungstypen hinsichtlich der hervorgerufenen Signalintensität führen zu der niedrigen

Wiederfindungsrate für PFAS bei Verwendung von NaF als Kalibrierstandard. Wird hingegen die Abwasserprobe mit 100 µg/l F in Form von NaF aufgestockt, ergibt sich eine Wiederfindungsrate von 114 %.

Tabelle 7: Messergebnisse der Methode anorganisches F

Probe	Konzentration (µg/l)	Wiederfindungsrate (%)
Blindwert-Wasser	< Bestimmungsgrenze	
QC-Probe	48,9	38
Aufstockung mit 100 µg/l (NaF) Standard	162,5	114
Abwasser	348,2	

Ergebnis der organischen F-Kalibrierstrategie

Mit der organischen F-Kalibrierstrategie beträgt die Wiederfindungsrate der QC-Probe 190 %. Diese Überschätzung der PFAS ist auf die unterschiedlichen thermischen Stabilitäten der verschiedenen organischen fluorierten Verbindungen zurückzuführen. Wurde die QC-Probe hingegen mit 100 µg/l NaF aufgestockt, ergibt sich aufgrund der stärkeren Stabilität und Signalreaktion

von NaF eine Wiederfindungsrate von 275 %. Sowohl die QC- als auch die Abwasserprobe wurde mit 125 µg/l F aus der TOF-Mischung dotiert. Diese TOF-Mischung bestand aus den gleichen Verbindungen wie die organischen Kalibrierstandards. Die Wiederfindungsraten liegen dann sowohl bei den QC- als auch bei den Abwasserproben bei 74 %.

Tabelle 8: Messergebnisse der Methode organisches F

Probe	Konzentration (µg/l)	Wiederfindungsrate (%)
Blindwert-Wasser	< Bestimmungsgrenze	
QC-Probe	224,7	174
Aufstockung mit Standard 125 µg/l (TOF*)	316,7	74
Aufstockung mit Standard 100 µg/l (NaF)	628,1	275
Abwasser	4.882,5	
Abwasser (1:50 verdünnt), Aufstockung mit Standard 125 µg/l (TOF*)		74

* TOF; PFOS, PFOA, HFPO-DA (Verhältnis 1:1:1)

Ergebnis der Kalibrierstrategie für die Mischung aus anorganisch und organisch gebundenem Fluor

Wie aus Tabelle 9 hervorgeht, liefert die Kalibrierstrategie für organische und anorganische F-Standards Ergebnisse, die am besten mit dem Erwartungswert in den Proben übereinstimmen. Die Wiederfindungsrate der QC-Proben beträgt 100 %. Die QC-Probe und die Abwasserprobe wurden mit 125 µg/l F des TF-Gemisches dotiert. Die eingesetzten Verbindungen in dieser Mischung entsprechen der Zusammensetzung der Kalibrierungsstandards für die anorganische und organische Kalibrierstrategie. Die Wiederfindungsraten der Aufstockung betragen 85 % bzw.

86 % für die QC- und Abwasserprobe. Da die QC-Probe ebenfalls mit anorganischem F aufgestockt wurde, ergibt sich eine Wiederfindungsrate von 167 %. Dies ist auf die höhere thermische Stabilität von anorganischem NaF zurückzuführen. Ein Vergleich der drei Kalibrierstrategien zeigt, welchen deutlichen Einfluss die Kalibrierkomponenten auf die Analyseergebnisse haben können. Für diese spezifische QC-Probe ist die Kalibrierstrategie mit einer Mischung aus anorganischem und organischem Fluorid die optimale Wahl.

Tabelle 9: Messergebnisse der Methode organisches F

Probe	Konzentration (µg/l)	Wiederfindungsrate (%)
Blindwert-Wasser	< Bestimmungsgrenze	
QC-Sample	127,6	100
Aufstockung mit Standard 125 µg/l (TOF*)	252,6	85
Aufstockung mit Standard 100 µg/l (NaF)	380,9	167
Abwasser	1.936,5	
Abwasser (1:50 verdünnt), Aufstockung mit Standard 125 µg/l (TOF*)		86

* TOF; PFOS, PFOA, HFPO-DA (Verhältnis 1:1:1)

Test der Langzeitstabilität

Um die Langzeitstabilität dieser Methode zu bewerten, wurde die QC-Probe an drei verschiedenen Tagen im Abstand von jeweils einer Woche gemessen. Dabei wurde bei allen drei Tests die Kalibrierkurve von Test 1

herangezogen, ohne dass eine Rekalibrierung erfolgte. Die relative Standardabweichung (RSD) beträgt für diese Testreihe 5,7 % (siehe Tabelle 10). Dies beweist die ausgezeichnete Langzeitstabilität der Methode.

Tabelle 10: Test zur Langzeitstabilität

Probe	Konzentration (µg/l)	RSD (5 Replikate)
Test 1 (Woche 1)	127,6	3,8 %
Test 2 (Woche 2)	113,7	3,0 %
Test 3 (Woche 3)	120,2	2,7 %
Durchschnittliche Konzentration	120,5	
Relative Standardabweichung (RSD)	5,7 %	

Blindwert

Während der Methodenoptimierung sind hohe Blindwerte aufgetreten. Eine mögliche Erklärung sind Verschleppungseffekte im Probenzuführungssystem. Durch die Zugabe von HNO₃ und Triton™ X-100, alternativ Tergitol™ 15-S-9 zur Spüllösung konnte der Verschleppungseffekt auf ein Minimum gesenkt werden. Ein weiterer systematischer Eintrag von Fluor kann

durch die eingesetzten Reagenzien bzw. Modiferlösungen erfolgen. Daher wird die Verwendung von hochreinen Substanzen, insbesondere Gallium in Form von hochreinem Gallium(III)-nitrathydrat-Salz, zur Herstellung von Modifikatoren empfohlen.

Zusammenfassung

In dieser Studie wird eine schnelle, einfache und empfindliche Methode für die Gesamtfluoranalyse in Abwasser vorgestellt. Die Studie zeigt, dass die MAS-Methode unter Verwendung des contrAA 800 G/D für die Messungen erfolgreich angewendet werden kann. Das optimierte Temperatur-Zeit-Programm und die Kalibrierstrategie ermöglichen einen hohen Probendurchsatz, Empfindlichkeit und Richtigkeit. Für jede Probe werden nur 3,5 Minuten pro Replikat benötigt. Mit einer Kalibrierstrategie, die auf einer Mischung aus anorganischem und organischem Fluor beruht, wird der Erwartungswert der QC-Probe erreicht. Zudem ermöglicht dieser Ansatz Nachweisgrenzen im Bereich von 4 µg/l F. Zudem zeigen die Ergebnisse der Fluorbestimmung mittels HR-CS-GF MAS eine gute Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität. Die Verdünnung und Aufstockung der Proben kann mit dem Probengeber AS-GF einfach und vollautomatisch durchgeführt werden. Für die vorgestellte Methode sind keine manuellen Reinigungsschritte erforderlich.



Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 11: Überblick zu verwendeten Geräten, Zubehör und Materialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
contrAA 800 G	815-08001-2	HR-CS AAS für Graphitrohrtechnik
contrAA 800 D	815-08002-2	HR-CS AAS für Flammen- und Graphitrohrtechnik
Graphitrohr mit PIN-Plattform	407-A81.025	Graphitrohr mit PIN-Plattform, pyrolytisch beschichtet (10 Stk.)
Probengefäße 5 ml	407-230.073	PP-Probengefäße, 5 ml (10 Stk.)
Probengefäße 1,5 ml	407-218.852	Polystyrolgefäße 1,5 ml (1000 Stk.)

Referenzen

- [1] Richard, D.; Chambers, F.R.S.; FLUORINE IN ORGANIC CHEMISTRY. Blackwell Publishing Ltd. 2004
- [2] EPA Press Office; AGGRESSIVELY ADDRESSING PFAS AT EPA; <https://www.epa.gov/newsreleases/aggressively-addressing-pfas-epa>; 2020 Jan
- [3] Cheryl H.; WHY LIMITING PFAS IN DRINKING WATER IS A CHALLENGE IN THE US. Chemicals and Engineer News. 2020 Jul; 98 (27)
- [4] <https://www.epa.gov/water-research/pfas-analytical-methods-development-and-sampling-research>

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.
Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.