

Analytik von PFC mittels HPLC-MS/MS und von Organofluor mittels Combustion Ion Chromatography (CIC) – Möglichkeiten und Grenzen

AQS-Jahrestagung 2015/2016

Stuttgart, 03. März 2016

Dr. Frank Thomas Lange



Übersicht

- Kurze Vorstellung der PFC
- PFC-Einzelsubstanzzanalytik mittels HPLC-ESI-MS/MS
 - Existierende Normen
 - Kompatibilität der verschiedenen Normen:
PFC-Einzelstoffbestimmung aus Boden/Kompost vs. Eluatherstellung
 - Umfang der erfassten PFC-Einzelsubstanzen
- Abbau von Vorläuferverbindungen in Produkten zu analysierbaren Endprodukten in der Umwelt
 - Feuerlöschschäume, Klärschlämme, Papierschlämme, etc.
- Neuere Entwicklungen: summarische Parameter: AOF, EOF, TOP Assay, PFC-Bildungspotential
- Zusammenfassung

Erste Norm für PFOS & PFOA in Wasser

INTERNATIONAL STANDARD

ISO 25101

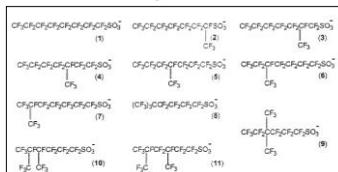
First edition
2009-03-01

Water quality — Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) — Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry

Qualité de l'eau — Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) — Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés

Limitierungen

- Verfahren nur für PFOS und PFOA
- Nur unverzweigte Isomere berücksichtigt

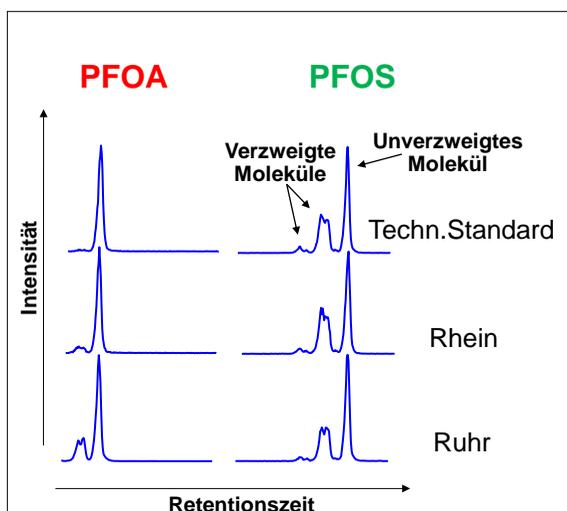


Quelle: Arsenault et al. 2008

- Ergebnisse des Ringversuches nicht zufriedenstellend, Ausreißeranteil bei Proben im Mittel 50 %

TZW

Verzweigte Isomere in Wasserproben



TZW

DIN-Norm PFC-Verfahren: Wasser

AK 19 im DIN NA 119-01-03-02

DIN 38407-42 (F42)

Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion

Ausgabedatum: 03/2011



- **Anwendungsbereich: Trink-, Grund-, Oberflächenwasser, gereinigtes Abwasser**
- **Validierungsringversuch mit Trink-, Grund-, Oberflächenwasser, gereinigtem Abwasser (kommunaler Kläranlagenablauf)**
- **C4-C10-Perfluorcarboxylate und C4-, C6- und C8-Perfluorsulfonate**
- **Erweiterung auf weitere Matrices und Substanzen möglich, sofern Anforderungen der Norm erfüllt, z.B. WFR(IS) 50-150 %**

■ TZW

DIN-Norm PFC-Verfahren: Feststoffe

AK 19 im DIN NA 119-01-03-02

DIN 38414-14 (S14)

Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS)

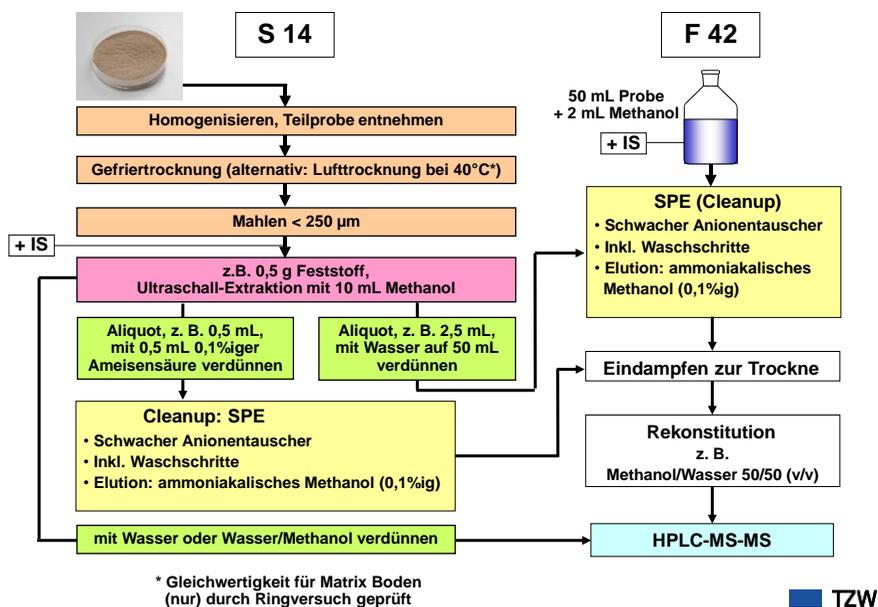
Ausgabedatum: 08/2011



- **Anwendungsbereich: bis 10 µg/kg m_T Gewässersediment, Klärschlamm, Kompost und Boden**
- **Validierungsringversuch mit Klärschlamm, Grassilage (Futtermittel), Boden**
- **C4-C10-Perfluorcarboxylate und C4-, C6- und C8-Perfluorsulfonate**
- **Erweiterung auf weitere Matrices und Substanzen möglich, sofern Anforderungen der Norm erfüllt, z.B. WFR(IS) 50-150 %**

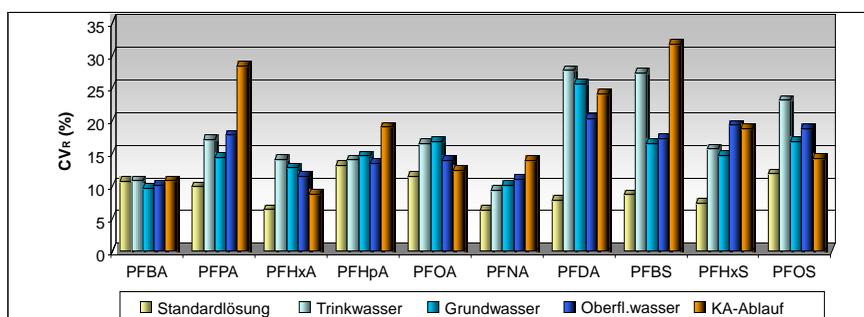
■ TZW

Schema Analysengang



Validierungsringversuch Wasser (F42)

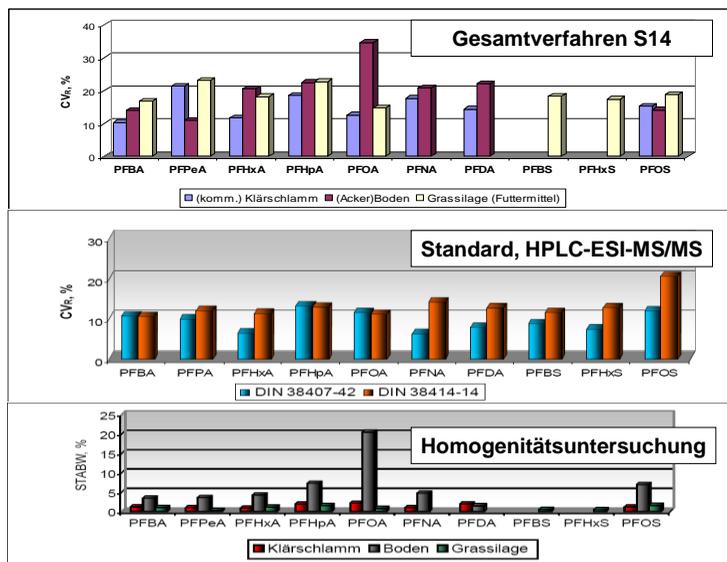
NA 119-01-03-02-19AK, PFC in Wasser, Schlamm und Boden“



- Vergleichsvariationskoeffizient CV_R meist unter 20 %
- CV_R für PFDA und PFBS (CV_R 31 %) höher, bei PFDA durch Sorption bei PFBS im Abwasser teilweise durch Störungen (Begleitstoffe)

TZW

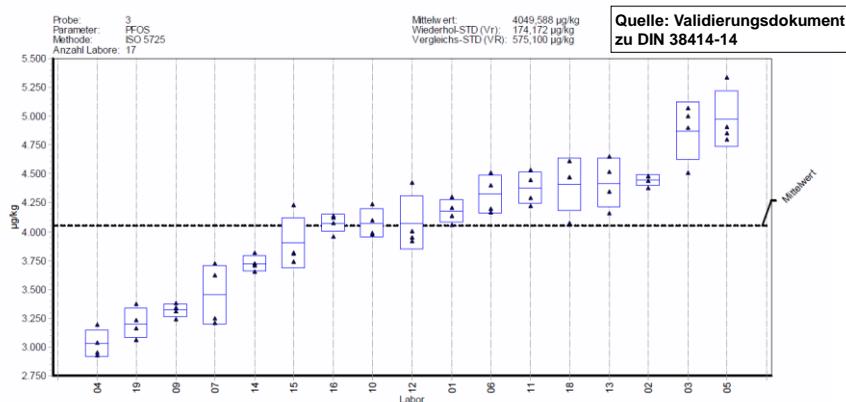
Validierungsringversuch Feststoffe (S14)



TZW

Validierungsringversuch Feststoffe (S14)

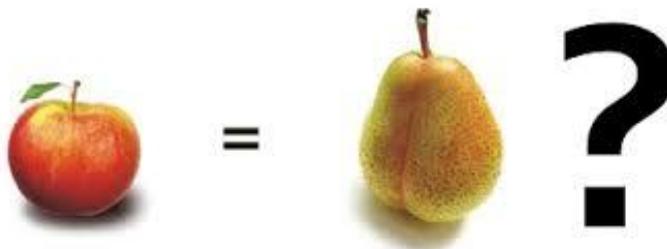
PFOS aus Boden



- Zum Teil Unterschiede bei der Probenvorbereitung: Gefriertrocknung vs. Lufttrocknung bei 40°C; z.T. wurden die Proben nicht gemahlen oder nicht gesiebt
- Systematischer Vergleich zwischen Gefriertrocknung und Lufttrocknung bei Bodenproben (verschiedene Bodenarten) steht noch aus.

TZW

Vergleichen wir Vergleichbares ?



Bodenuntersuchung nach DIN 38414-14 vs. Eluate?

Eluat nach DIN 19529 (Schütteltest) vs.
Eluat nach DIN 19528 (Perkolationsverfahren) ?

■ TZW

Konzentrationen in Boden vs. Eluaten

Untere Anwendungsgrenze

Untere Anwendungsgrenzen sind keine analytisch erreichbaren Bestimmungsgrenzen, sondern dem ursprünglichen Zweck angepasst.

DIN 38414-14 (S14)
10 µg/kg m_T

DIN 38407-42 (F42)
**10 ng/L bzw.
25 ng/L (gereinigtes Abwasser)**

Bsp.: Bodenprobe enthält 2 µg/kg m_T PFOA,

Annahme 1: vollständige Extraktion,

Annahme 2: Labor gibt als BG jeweils die untere Anwendungsgrenze nach DIN an

Ergebnis Boden

<BG

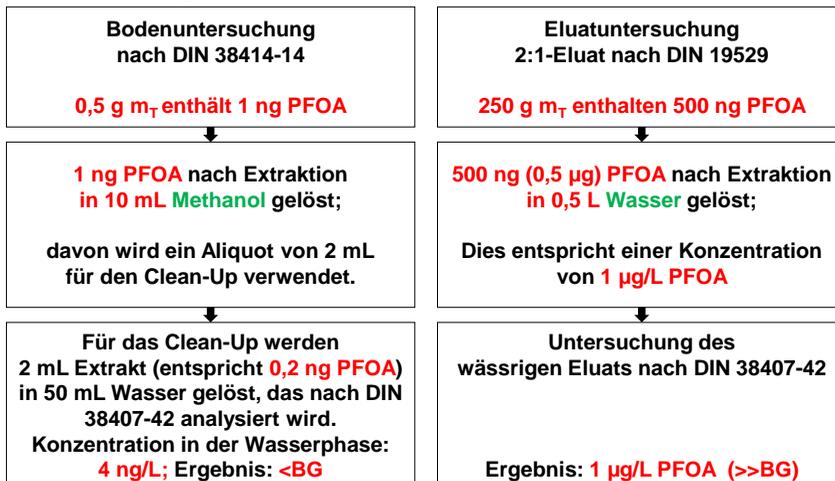
Ergebnis 2:1-Eluat
(nach DIN 19529:2015-12)
1 µg/L PFOA (>>BG)

- Unterschiedliche Empfindlichkeit der Methoden wegen sehr unterschiedlicher extrahierter Probenmengen (z.B. 2:1-Eluat: m_T = 250 g, Boden: m_T = 0,5 g)

■ TZW

Anwendung von Normen

Beispielrechnung für Boden mit 2 µg/kg PFOA bei vollständiger Extraktion



■ TZW

Konzentrationen in Boden vs. Eluaten

- Die beiden DIN-Normen für die PFC-Analytik wurden ursprünglich nicht für den Vergleich Boden/Eluat erarbeitet, sondern primär für:
 - die Überwachung von Leit- und Orientierungswerten des UBA für Trinkwasser, z.B. Summe PFOA und PFOS ≤ 0,3 µg/L sowie
 - existierenden oder zukünftigen Grenzwerten (Klärschlammverordnung, Düngemittelverordnung (Summe PFOA und PFOS: 100 µg/kg m_T)).
- Die existierenden Normen sind für ihren ursprünglichen Zweck gut geeignet.
- Bei der Untersuchung von Verdachtsflächen, Kompostproben o.ä. werden PFC z.T. im Feststoff und in Eluaten gemessen.
- Ergebnisse <BG bei Untersuchung nach DIN 38414-14 können im wässrigen Eluat (z.B. nach DIN 19529) bei Analyse nach DIN 38407-42 gut messbare Konzentrationen ergeben. **Nur scheinbarer Widerspruch!**

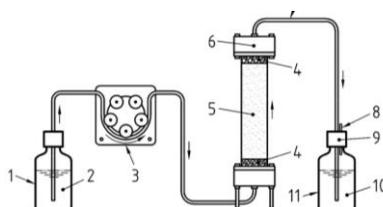
■ TZW

Normen für Eluat-Herstellung

- Norm für die Eluatherstellung nach DIN 19529 (z.B. Entfernung der Trübung durch Filtration) ist nicht mit dem Anwendungsbereich von DIN 38407-42 (unfiltrierte Wasserprobe) vereinbar. **Harmonisierungsbedarf!**

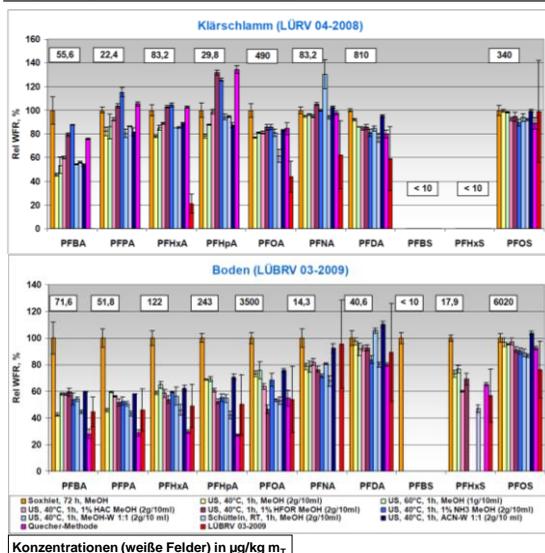


- Die alternative Norm DIN 19528 (Perkolationsverfahren) sieht keine Filtration der Probe vor.



TZW

(Un)vollständigkeit der Extraktion

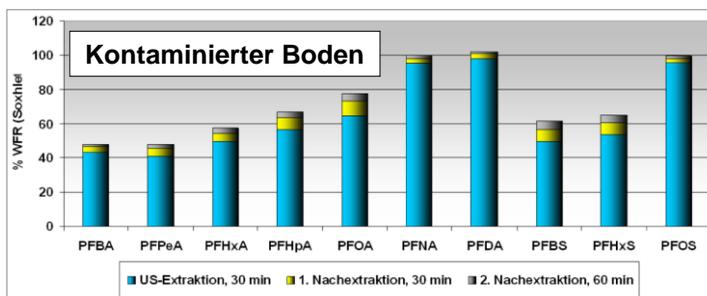


- Ultraschall-Extraktion nach DIN 38414-14 lieferte bei Bodenprobe geringere Ausbeuten als Soxhlet- oder Mikrowellen-Extraktion
- Besonders kurzkettenige Carbonsäuren betroffen

Quelle: Validierungsdokument zu DIN 38414-14 bzw. Rolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

TZW

(Un)vollständigkeit der Extraktion



Quelle: Validierungsdokument zu DIN 38414-14

- Erhöhte, aber dennoch unvollständige Ausbeute bei mehrfacher Ultraschall-Extraktion mit Methanol.
- Fazit: DIN 38414-14 ist ein Konventionsverfahren und liefert die unter den Bedingungen des Verfahrens extrahierbare PFC-Gehalte, jedoch keine Gesamtgehalte

TZW

Auswahl der Zielsubstanzen ?

Indikatorprinzip	DIN 38407-42 DIN 38414-14 ¹⁾	Forschungsansatz	Behördliche Vorgabe ²⁾	Kettenlänge
	PFBA	PFBA	PFBA	C4
	PFPa	PFPa	PFPa	C5
	PFHxA	PFHxA	PFHxA	C6
	PFHpA	PFHpA	PFHpA	C7
PFOA	PFOA	PFOA	PFOA	C8
	PFNA	PFNA	PFNA	C9
	PFDA	PFDA	PFDA	C10
		PFUnA	PFUnA	C11
		PFDoA	PFDoA	C12
	PFBS	PFBS	PFBS	C4
		PFPeS	PFPeS	C5
	PFHxS	PFHxS	PFHxS	C6
		PFHpS	PFHpS	C7
PFOS	PFOS	PFOS	PFOS	C8
		HPFHpA		C7
		H2PFDA (8:2 FTCA)		C10
		H4PFUnA (8:3 FTCA)		C11
		H4PFOS (6:2 FTSA)	H4PFOS (6:2 FTSA)	C8
		PFOSA		C8

Ursprünglich als interne Standards gedacht

Abbauprodukte von Telomerverbindungen

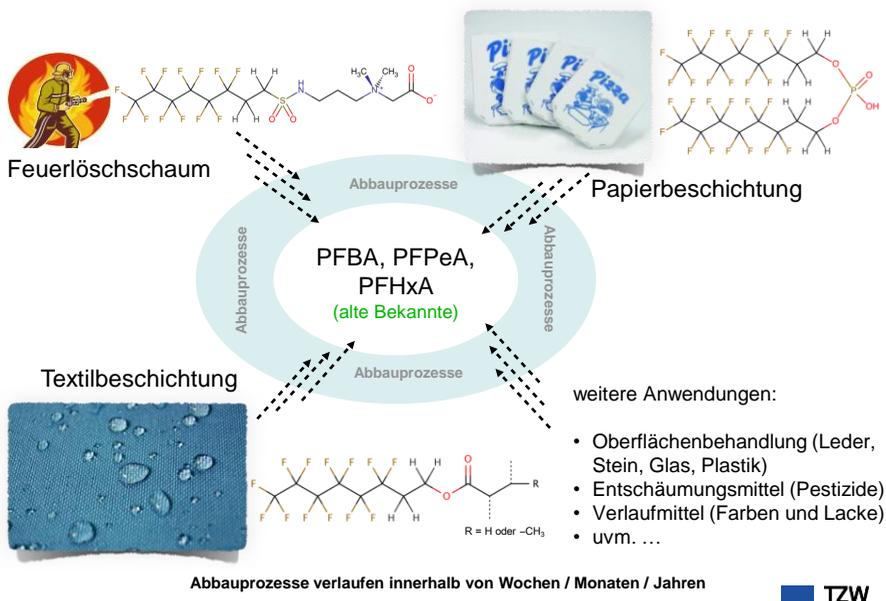
Von den teilweise hydrierten Verbindungen wird nur 6:2 FTSA häufig gefunden

¹⁾ Substanzen für die im Rahmen der Normung eine Validierung durchgeführt wurde. Weitere Substanzen können ergänzt werden, wenn die normativen Vorgaben erfüllt sind.

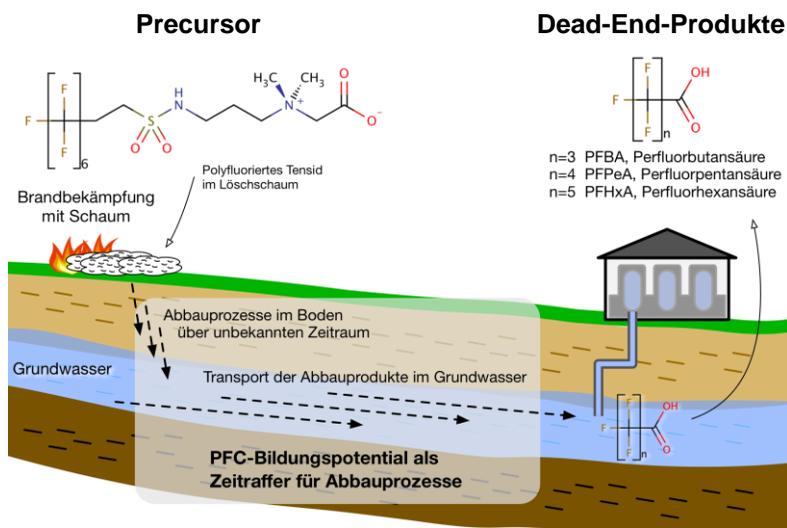
²⁾ Am Bsp. des Schreibens des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg zu vorläufigen GFS-Werten für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten, 17.06.2015

TZW

Vorläufersubstanzen in der Umwelt

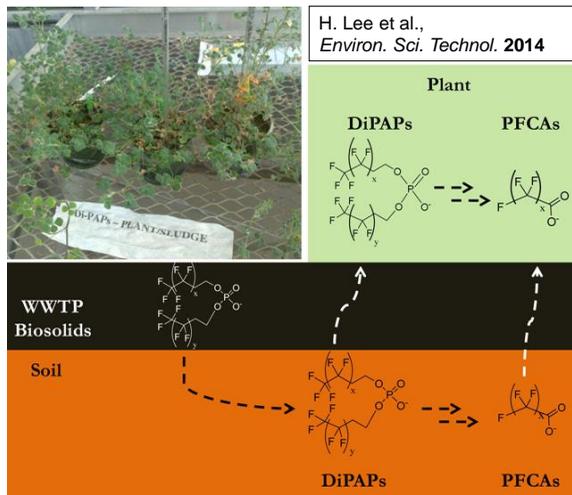


Von der Quelle zur Senke



Leaching von Biokompost als PFC-Quelle

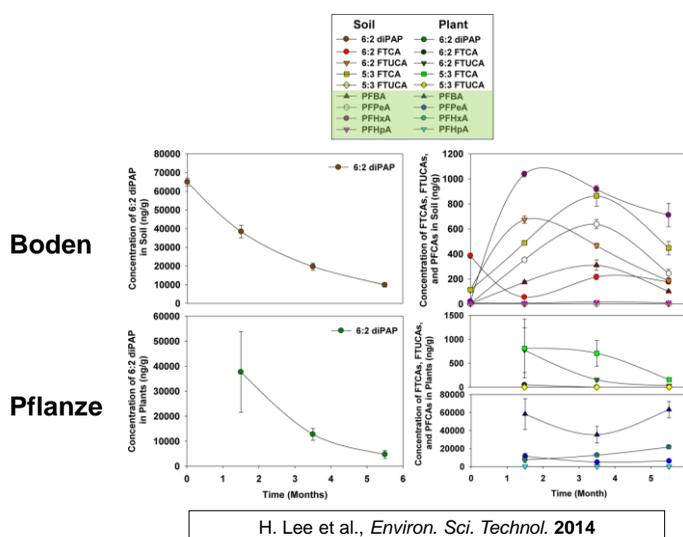
Fluorierte Chemikalien bei der Kompostierung von Papierschlamm



TZW

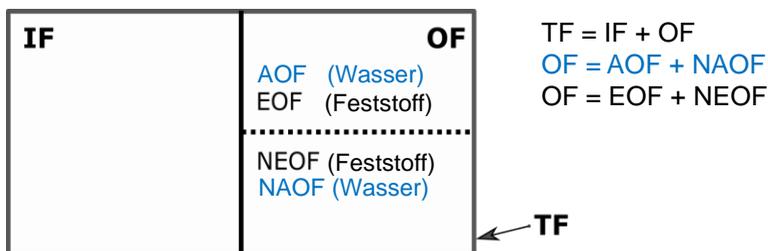
„Nicht-Umfang“ Einzelsubstanzanalytik

Fluorierte Chemikalien bei der Kompostierung von Papierschlamm



TZW

Summarische Fluor-Parameter



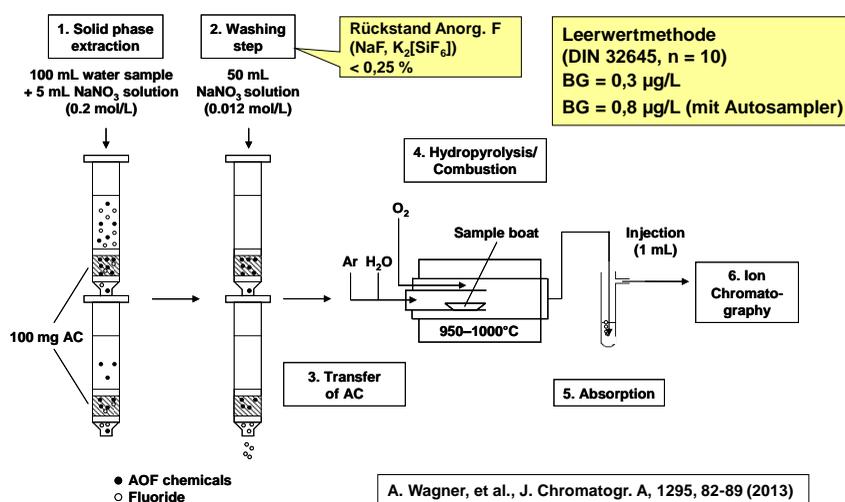
TF = Gesamtfleur (engl.: Total Fluorine)
 IF = Fluor in anorg. Spezies (engl.: Inorganic Fluorine; Fluorid, Fluorid-Komplexe)
 OF = Organisch gebundenes Fluor

AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
 NAOF = Nicht-adsorbierbares organisch gebundenes Fluor

EOF = Extrahierbares organisch gebundenes Fluor
 NEOF = Nicht-extrahierbares organisch gebundenes Fluor

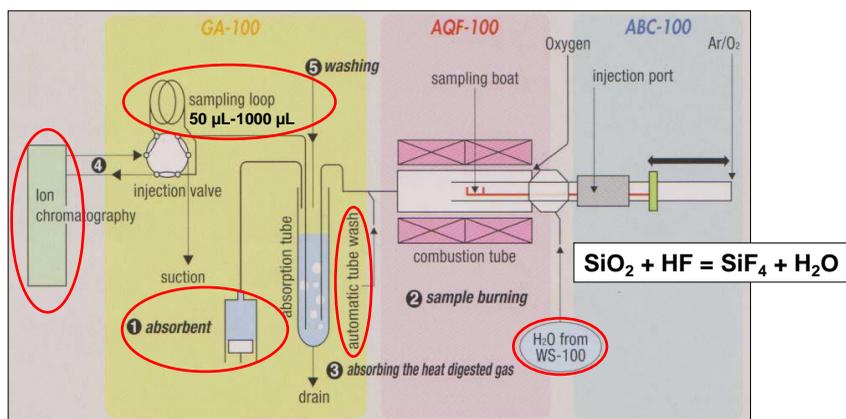
■ TZW

AOF-Bestimmung (schematisch)



■ TZW

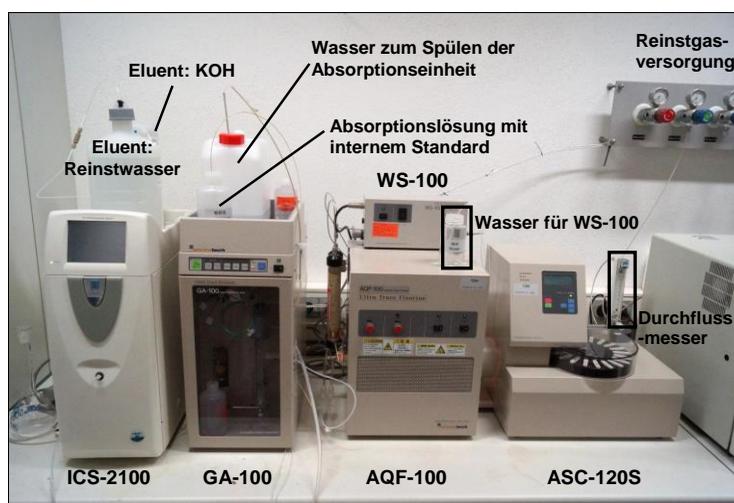
Combustion Ion Chromatography (CIC)



- (1) Verbrennung fester oder flüssiger Proben unter Wasserzuführung (Hydropyrolyse)
- (2) Absorption der Verbrennungsgase (HF, CO₂ etc.) in neutraler oder alkalischer Absorptionslösung
- (3) LVI (Large Volume Injection) der Absorptionslösung in die IC
- (4) IC-Analyse von Fluorid

■ TZW

Combustion Ion Chromatography (CIC)



IC Absorption Verbrennung Autosampler

■ TZW

Synthetische Aktivkohle: niedriger Fluorgehalt



Ujotit-AK 200-1200
(Dr. Felgenträger & Co. - Öko-chem. und Pharma GmbH)

 TZW

DVGW-Studienpreis: Sarah Willach



ewp 09 (2014)

FORSCHUNG & ENTWICKLUNG

Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) – ein weiterentwickelter Wasserqualitätsparameter zum Aufspüren von PFC-Hotspots

Einige ausgewählte Vertreter aus der Stoffgruppe der **poly- und perfluorierten Verbindungen (PFC)** werden heutzutage routinemäßig mit genormten Verfahren von zahlreichen Laboren analysiert. Neuere Forschungsarbeiten ließen allerdings vermuten, dass mit dieser Analytik nur ein geringer Anteil an organischen Fluorverbindungen in der aquatischen Umwelt erfasst wird. Vor diesem Hintergrund entwickelte das TZW den **neuen Gruppenparameter AOF**, mit dem sich insbesondere Hot Spots von PFC, z. B. nach Verunreinigung durch Feuerlöschschäume, aufspüren lassen und womit das Ausmaß bislang mit der Einzelstoffanalytik nicht erfassbarer Organofluoranteile ermittelt werden kann.

von: Dr. Frank Thomas Lange, Sarah Willach, Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch (DVGW-Technologiezentrum Wasser – TZW)

Chemosphere 140 (2016) 342–350

Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater 

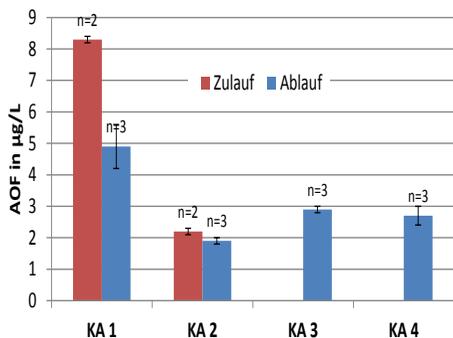
Sarah Willach ^{a,1,*}, Heinz-Jürgen Brauch ^a, Frank T. Lange ^{a,*}

^a DVGW Water Technology Centre (Technologiezentrum Wasser, TZW), Karlsruhe Str. 84, 76129 Karlsruhe, Germany
^{*} University of Duisburg-Essen, Faculty of Chemistry, Instrumental Analytical Chemistry, Universitätsstr. 5, 41061 Essen, Germany

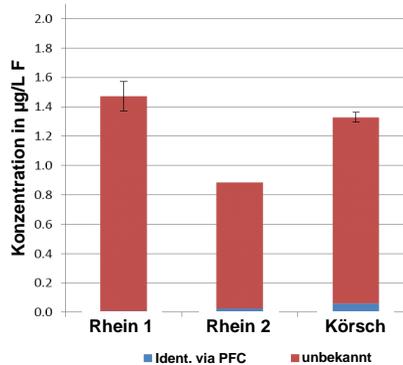
 TZW

Diffuse Organofluorbelastungen

Kommunale Abwässer
i.d.R. knapp >BG



22 Oberflächenwasserproben,
davon nur 3 Ergebnisse >BG

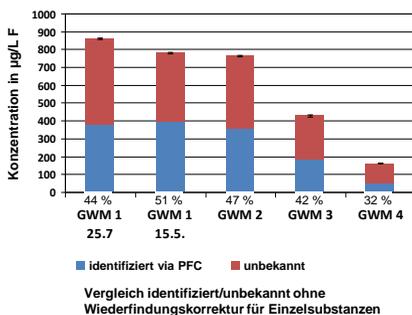


Vergleich identifiziert/unbekannt ohne
Wiederfindungskorrektur für Einzelsubstanzen

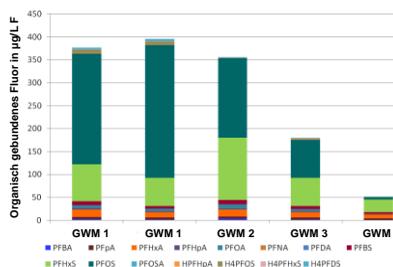
TZW

AOF in kontaminiertem Grundwasser (I)

Altlast durch Löschschaumeinsatz



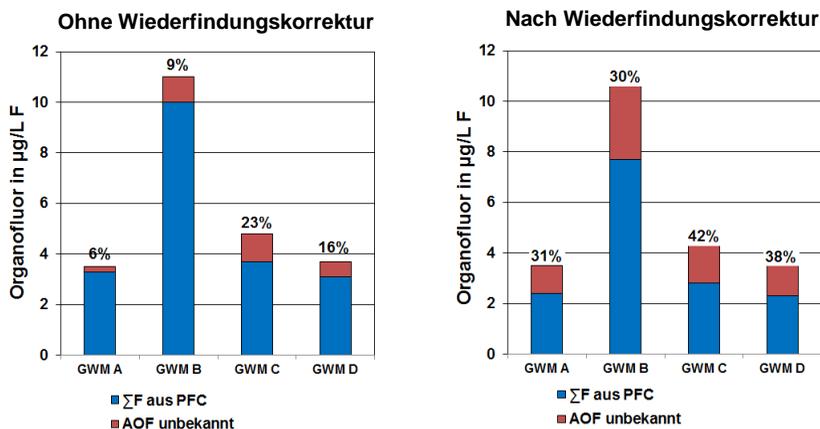
Vergleich identifiziert/unbekannt ohne
Wiederfindungskorrektur für Einzelsubstanzen



Dominierende Einzelsubstanzen: PFOS, PFHxS

TZW

AOF in kontaminiertem Grundwasser (II)

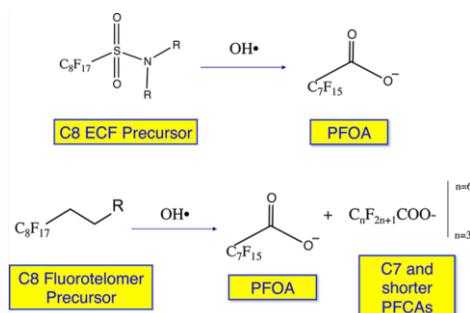


- Hoher Anteil an Fluor aus bekannten Einzelverbindungen
- Dennoch ca. 30-40% des AOF aus unbekanntem Fluorverbindungen

■ TZW

TOP Assay/PFC-Bildungspotential

Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay



Quelle: Houtz & Sedlak, Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 9342-9349

- Vorteil: Anzahl der in einer Probe vorhandenen Perfluoralkylketten kann bestimmt werden.
Nachteil: Bei radikalischem Aufschluss von Telomerverbindungen: undefinierte Kettenverkürzung
- Teilziel DVGW-Projekt W 7/03/14: Entwicklung „PFC-Bildungspotential“ mit Erhalt der ursprünglichen Fluoralkylkettenlänge

■ TZW

EOF für Feststoffe

- Drei besonders relevante Literaturstellen
- Andere Arbeiten: andere Matrix, keine Differenzierung zwischen Gesamtfluor und Organofluor oder keine Spurenanalytik

EOF-Bestimmung in Oberflächensedimenten und Sediment-Bohrkernen aus dem Ontariosee

Hier: EOF = anionic extractable organic fluorine
(alkalische Extraktion mit NaOH in Methanol & Cleanup)



TZW

EOF für Feststoffe

- In Oberflächensedimenten lag das identifizierte Organofluor bei 2-44 %.
- In Sedimentkernen ebenfalls nicht identifiziertes Organofluor detektiert.

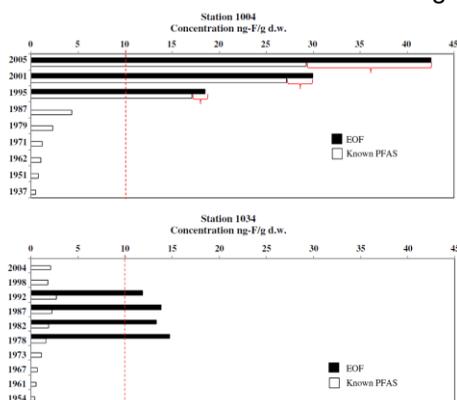


Fig. 5. Known PFAS and PFA and EOF concentrations (ng-F g^{-1} d.w.) in sediment core samples from Lake Ontario collected in 2006 (red line indicates LOQ of EOF).

Quelle: L.W.Y Yeung et al. 2013, Environ. Int. 59, 389-397

TZW

EOF für Feststoffe

EOF-Bestimmung in Bodenproben in China und Nepal

Hier: **EOF = extractable organic fluorine**
(alkalische Ionenpaarextraktion mit TBAHS in MTBE)



TZW

Fazit

- Es existieren genormte Analysenverfahren für die Bestimmung von ausgewählten PFC in Wasser und Feststoffen.
- Die existierenden DIN-Normen für die Analyse von PFC können bei unkritischer Anwendung auf Boden und Bodeneluate zu scheinbar widersprüchlichen Ergebnissen führen.
- Für Erkundungszwecke sind neben Wasserproben wässrige Eluate (z.B. nach DIN 19529) aufgrund besserer Nachweisstärke aussagekräftiger als Bodenuntersuchungen nach DIN 38414-14.
- Zur Erfassung auch unbekannter Organofluorverbindungen gibt es den AOF als neuen, in der Normung befindlichen Gruppenparameter (DIN NA 119-01-03-01-12 AK).
- Weitere summarische Parameter für Organofluorverbindungen/PFC sind in der Entwicklung oder Erprobung (EOF, PFC-Bildungspotential, TOP Assay).

TZW

Dank

UBA-Projekt FKZ 3710 26 320

DVGW-Projekte W 7-01-04, W 3-01-10, W 7-03-14

BWPLUS-Projekt L7515008

a1-envirosciences GmbH: Henrik Hecht, Lutz Haase

Dr. Felgenträger & Co. KG: Dr. Hartmut Appl

Blücher GmbH: Jan Raiser

Beteiligte Kollegen des TZW:

u.a. Andrea Hauck, Joachim Janda, Birgit Körner, Jens Müller,
Dr. Andrea Wagner, Michael Wenz, Sarah Willach

■ TZW

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !



Dr. Frank Thomas Lange
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe
frankthomas.lange@tzw.de

■ TZW