

Internationaler Stand der PFC-Analysentechnik und der Qualitätssicherung im Bereich Wasser, Boden und Klärschlamm

F. T. Lange, A. Emmel, D. Richter, H.-J. Brauch

TZW



Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

ÜBERSICHT

- Stand der Normung der PFC-Einzelsubstanzbestimmung
 - National: DIN NA 119-01-03-02: DIN 38407-42 (F42), DIN 38414-14 (S14)
 - International: ISO / CEN
- Analytische Schwierigkeiten / Lösungsmöglichkeiten bei der LC-MS/MS-Bestimmung
- Summarische Bestimmungen von Organofluorverbindungen
 - Combustion Ion Chromatography
 - Photometrische Verfahren

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 **TZW**

ERSTE NORM FÜR PFOS UND PFOA IN WASSER

INTERNATIONAL
STANDARD

ISO
25101

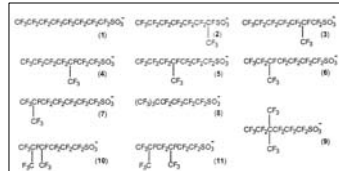
First edition
2009-03-01

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 %

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

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-Flüssigkeits-
chromatographie 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 %

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

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

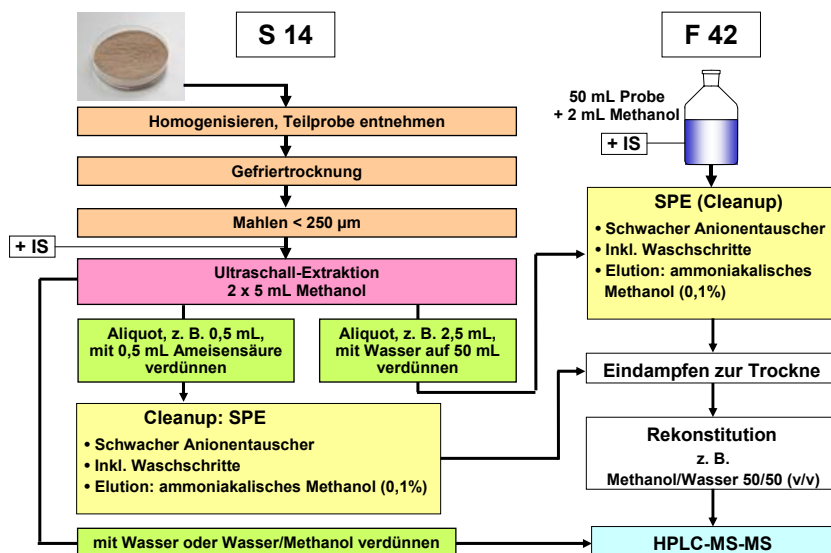


- Anwendungsbereich: bis 10 µg/kg m_T Gewässersediment, Klärschlamm, Kompost und Boden
- Validierungsringversuch mit Klärschlamm, Grassilage (Futtermittel), Boden
- C4-C10-Perfluorcarboxylate und C4-, C6- und C8-Perfluorsulfonate
- Erweiterung auf weitere Matrices und Substanzen möglich, sofern Anforderungen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

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

SCHEMA ANALYSENGANG (Beispielangaben)



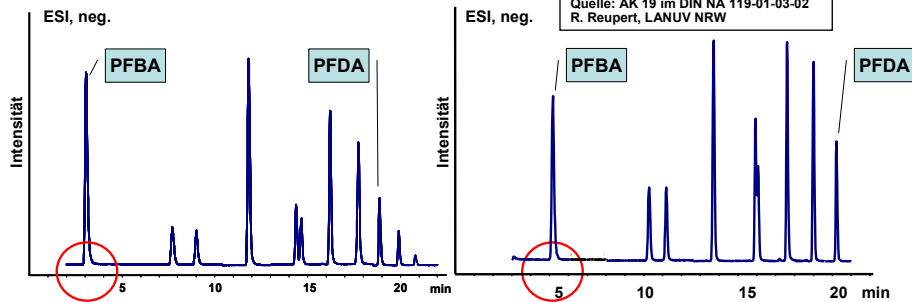
Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG

Zorbax Eclipse XDB-C18, 3,5 µm, 100 x 2,1 mm Synergi Fusion-RP, 2,5 µm, 100 x 2,0 mm

Eluent A: 5 mM Ammoniumacetat in Wasser // Eluent B: 0,05 % Essigsäure in Methanol
Gradient: 35 % B nach 95 % B in 20 min, linear



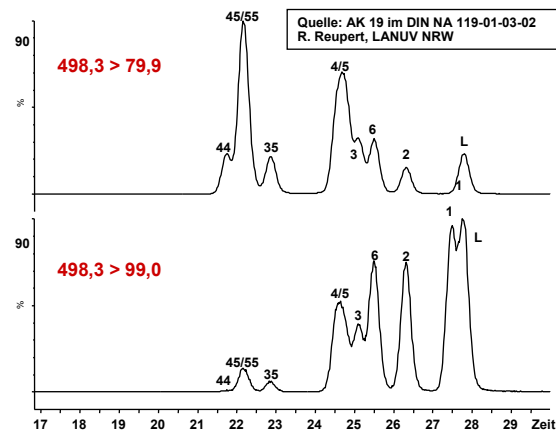
- ⇒ RP-Phasen mit bifunktionaler Wechselwirkung (hydrophob/hydrophil) ergeben höhere Retention für PFBA und sind zu bevorzugen.
- ⇒ Bei gleicher Retention von PFBA können hiermit höhere Volumenanteile an MeOH in der Messlösung verwendet werden.

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

QUANTIFIZIERUNG VON ISOMEREN: BEISPIEL PFOS (I)

L	L-PFOS
1	1M-HpS
2	2M-HpS
6	6M-HpS
3	3M-HpS
4	4M-HpS
5	5M-HpS
35	3,5-DM-HxS
45	4,5-DM-HxS
55	5,5-DM-HxS
44	4,4-DM-HxS



Auch unter speziellen chromatographischen Bedingungen keine vollständige Trennung der PFOS-Isomere möglich

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

QUANTIFIZIERUNG VON ISOMEREN: BEISPIEL PFOS (II)

- Der Anteil der verzweigten Isomere an der gesamten Peakfläche eines Analyten liegt bei Carbonsäuren meist unter 20 %, bei PFOS kann der Anteil bis zu 70 % betragen.
 - ⇒ Verzweigte Isomere müssen folglich bei der Quantifizierung berücksichtigt werden

Konvention:

- Kalibrierung ausschließlich mit unverzweigten Verbindungen definierter Reinheit
- Bei Proben Ermittlung der gesamten Peakfläche der detektierten Isomere eines Stoffes und Auswertung über den Response der unverzweigten Verbindung (mittlerweile übliche Praxis)
- Ergebnis als Summe der detektierten Isomere
- **Interne Standardisierung, mind. MPFBA, MPFHxA, MPFOA, MPFOS; Mindestanforderung WFR (ISTD) 50-150 %**

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 TZW

QUANTIFIZIERUNG VON ISOMEREN: BEISPIEL PFOS (III)

Verfahren Massenübergang m/z 489 > 80		Abwasser (µg/L)	Klärschlamm (µg/kg TM)	Boden (µg/kg TM)
Kalibrierung unverzweigtes Isomer	L-PFOS	283	333	5199
	V-PFOS	101	39	1013
	Summe PFOS	384	372	6212
Kalibrierung PFOS-Isomere	P4MHpS/P5MHpS	12	4	95
	P6MHpS	44	17	545
	Summe PFOS	339	355	5839
Vergleich	Abweichung (%)	13	5	6

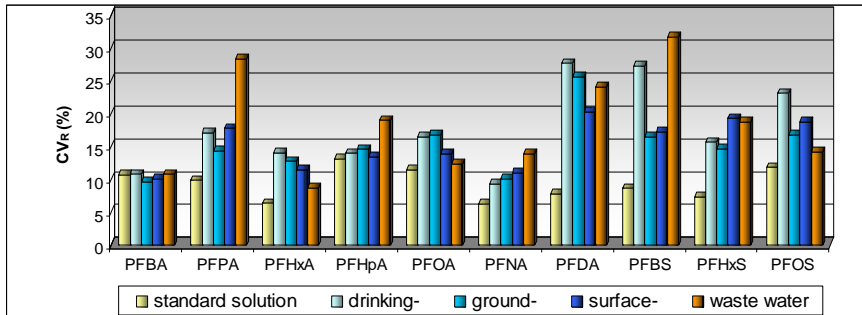
- ⇒ Abweichungen halten sich in Grenzen, wahrscheinlich eher geringer, wenn weitere Verzweigungen (P3MHpS) quantifizierbar wären.
- ⇒ Bei Auswertung des Massenübergangs m/z 489 > 99 fallen die Abweichungen etwas geringer aus.

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 TZW

VALIDIERUNGSRINGVERSUCH WASSER (F42)

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

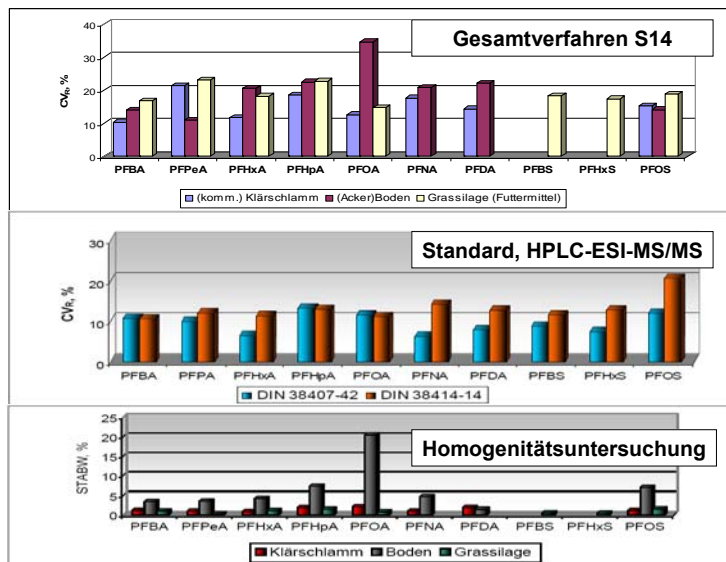


- Vergleichsvariationskoeffizient CV_R meist unter 20 %
- CV_R für PFDA und PFBS (CV_R 31 %) höher, bei PFDA durch Sorption bei PFBS im Abwasser teilweise durch Störungen (Begleitstoffe)

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

VALIDIERUNGSRINGVERSUCH FESTSTOFFE (S14)



Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

WEITERE INTERNAT. NORMUNGSAKTIVITÄTEN

CEN/TC 292/WG 5 N612, Compendium for analysis of water Determination of perfluorocompounds in water by means of LC-MS/MS (Draft)

- Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasser
- C5-C12-PFCA, C4-, C6- und C8-PFAS, PFOSA
- Erweiterung auf PFBA sowie >C12-PFCA „indicative“
- SPE (nur) mit Oasis WAX beschrieben
- Zweistufige Elution: a) MeOH (für PFOSA) und b) MeOH/NH₃
- Isomerenquantifizierung: Oberflächenwasser: nur lineare Isomere auswerten
Abwasser: beide Formen
- Keine Angaben für übrige Matrices
- WFR(ISTD): 30-200 %
- **Keine Validierungsdaten**

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 TZW

WEITERE INTERNAT. NORMUNGSAKTIVITÄTEN

CEN/TC 308/WG 1 N 698/WG 1 N 698 PFCs compounds – Analytical method in sludge

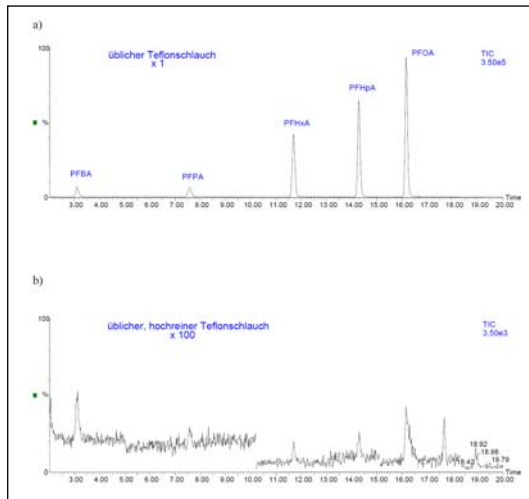
- Art verkürzte Analysenvorschrift
- Nur PFOA und PFOS
- Methanolische Extraktion
- Zentrifugation
- keine Angaben zur Quantifizierung von Isomeren
- **keine Validierungsdaten**

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 TZW

WEITERE ANALYTISCHE BESONDERHEITEN

Blindwerte

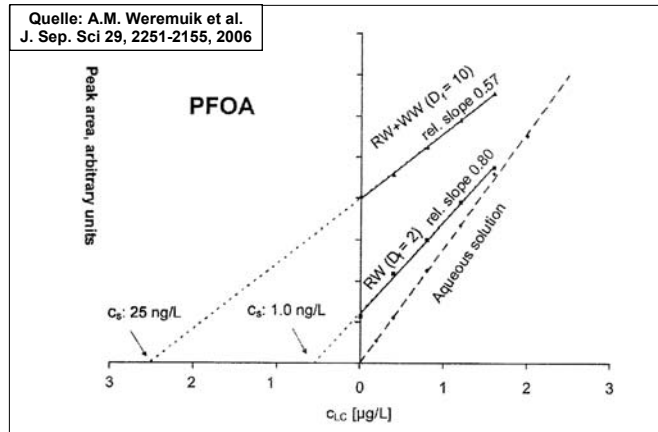


Quelle: R. Reupert,
LANUV NRW

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

MATRIXEFFEKTE

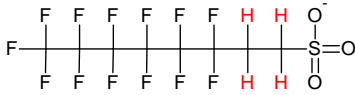


- ⇒ Isotopenmarkierte IS
- ⇒ Auswertung über externe Standards
- ⇒ Standard-Addition

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

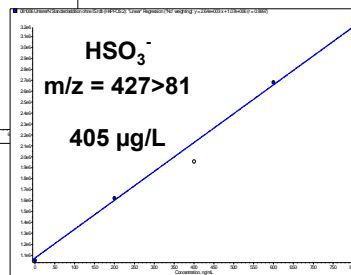
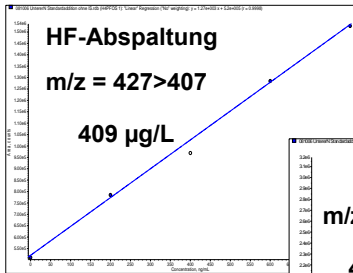
MATRIXEFFEKTE - STANDARDADDITION



**1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat
in Löschwasser**

Synonyme:

**THPFOS = Tetrahydroperfluorooctan-
sulfonat**
6:2-FtS = 6:2-Fluortelomersulfonat
H4PFOS



1:1000 verdünnt, Addition von 200, 400, 600, 800 ng/L

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

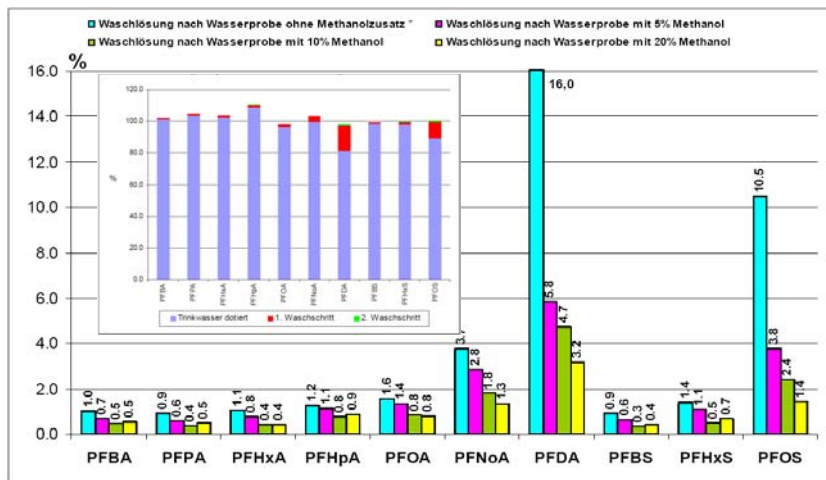
TZW

ADSORPTION LANGKETTIGER PFC - NACHWEIS

Rückstände an Gefäßwänden (methanolische Waschlösungen)

Dotierte Trinkwasserprobe (pH 7,4, 1 µg/L je PFC) in 50 mL Klarglasflasche,
7 d Lagerung im Kühlschrank;

Quelle: C. Hamm, Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg



Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

ADSORPTION LANGKETTIGER PFC - MINIMIERUNG

DIN 38409-42 (F42), Kapitel Störungen:

Der **Volumenanteil an Methanol** in der Messlösung ... muss **mindestens 40 %** betragen.

Anmerkung 2: Verluste durch Sorption an der Gefäßwand können verringert werden, wenn die Probe in dem Probennahmegefäß vor der Aufarbeitung mit **Methanol (Volumenanteil 5%)** versetzt und mehrfach geschüttelt wird. Der Verdünnungsfaktor ($f = 1,05$) muss bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

WEITERE ANALYTISCHE BESONDERHEITEN

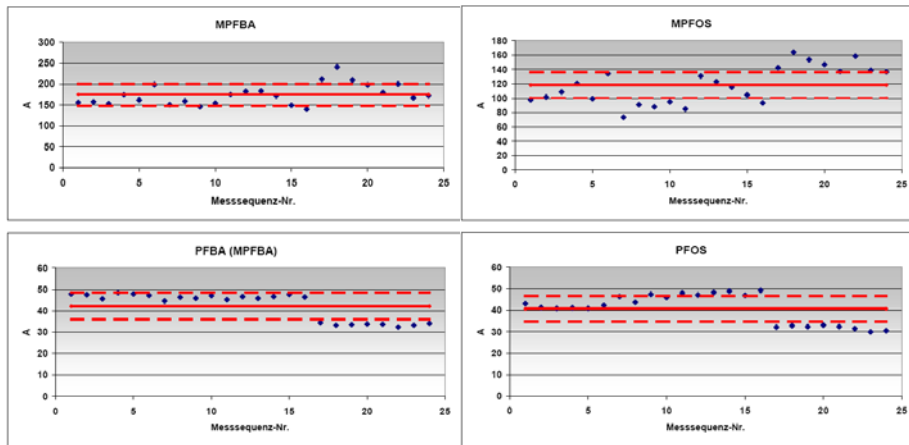
Angabe des Ergebnisses

Bezug auf

- **Kaliumsalz, z.B. PFOS K ?**
- **Natriumsalz, z.B. PFOS Na ?**
- **Freie Säure z.B. PFOS H ?**
- **Anion, z.B. PFOS $^-$?**

Systematischer Fehler von bis zu ca. 8%

STABILITÄT DER KALIBRIERUNG



Quelle: R. Reupert, LANUV NRW

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

STOFFAUSWAHL FÜR DIE ANALYTIK

Option 1 ISO 25101 Indikatorprinzip	Option 2 DIN 38407-42 / DIN 38414-14	Option 3 Forschungs- ansatz	Option 4 Summen-/Gruppen- parameter-Ansatz
	PFBA	PFBA	
	PFPA	PFPA	
	PFHxA	PFHxA	
	PFHpA	PFHpA	
PFOA	PFOA	PFOA	na et al. (1996) in Wasser 87, 89-100
	PFNA		
	PFDA		
		PFDoA	
		PFBS	
		PFHxS	
	PFOS	PFOS	EOF Y. Miyake et al (2007) J. Chromatogr. A, 1143,98-104
		HPFHpA	
		H2PFDA	
		H4PFUnA	
		H4PFOS	
		PFOSA	

Weitere Stoffgruppen: Telomeralkohole, Telomersulfonate, Sulfonamide, fluorierte Ether...

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

SUMMARISCHE FLUOR-BESTIMMUNG

Blut

First evidence of organofluorine compounds in human serum
Taves, D.R., *Nature* 217, 1050-1051 (1968)

Fluorid (nach Veraschung) > Fluorid (ohne Veraschung)

Wasser

Auswertung von Unterlagen aus dem früheren DIN AK7
"AOF" (über UBA)

D. Laschka et al. (1996), *Vom Wasser* 87, 89-100

Wichtige Hinweise auf aufgetretene Probleme und
Möglichkeiten zur Beseitigung

GRUPPENPARAMETER FÜR ORGANOFLUOR

*Bestimmung adsorbierbarer organischer Fluorverbindungen
(AOF) – bisherige Erfahrungen*

D. Laschka, B. Jandel, J. Trené, *Vom Wasser* 87, 89-100 (1996)

"... Des weiteren hat sich gezeigt, daß bestimmte
**Organofluorverbindungen in den untersuchten Wässern sich
aufgrund ihrer Polarität oder schlechten Adsorbierbarkeit
nur bedingt erfassen lassen.** Aus diesem Grund hat der
Ausschuß DIN NAW I W 1 beschlossen, die Herausgabe der
Norm, basierend auf dem Entwurf **DIN 38409 T29***,
zurückzustellen, bis weitere Erkenntnisse vorliegen."

* korrekt: DIN 38409-29 (H29)

COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY

= Elementaranalyse auf das Element Fluor, hier: im Spurenbereich



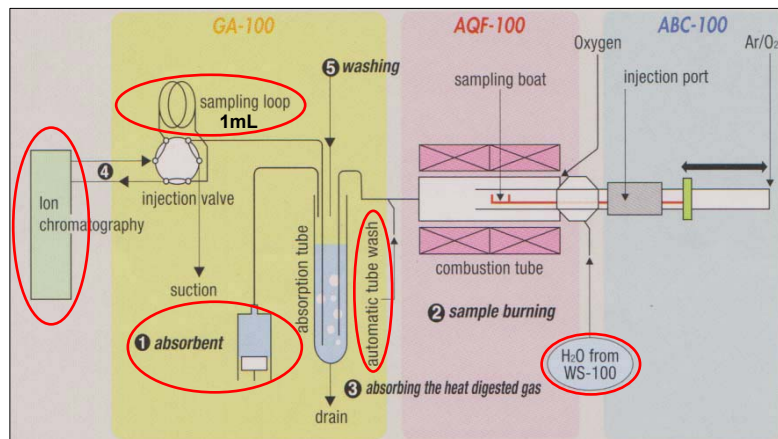
CIC im TZW in Anlehnung an
Y. Miyake et al. (2007)
J. Chromatogr. A, 1143,98-104

IC Absorption Verbrennung Probenaufgabe

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY



- (1) Verbrennung Probe (fest oder flüssig) unter Wasserzugabe (Hydropyrolyse)
- (2) Einleitung Verbrennungsgase (u.a. HF) in Absorptionslösung
- (3) Teilinjektion der Absorptionslösung in IC
- (4) Auswertung der Fluoridkonzentration

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY

Wiederfindungsversuche bei 300 µg/L F, Probenvolumen: 100 µL

Verbindung	Matrix	Wiederfindung n = 5 (%)
NaF	Reinstwasser	80 ± 3
	Trinkwasser	91 ± 9
	Oberflächenwasser	86 ± 11
PFOA	Reinstwasser	88 ± 2
	Kläranlagenablauf	97 ± 6
PFBS	Reinstwasser	94 ± 2
	Kläranlagenablauf	97 ± 3
PFHxS	Reinstwasser	96 ± 1
	Kläranlagenablauf	99 ± 4
PFOS	Reinstwasser	82 ± 4
	Kläranlagenablauf	73 ± 4
4-Fluorbenzoesäure	Reinstwasser	101 ± 1
	Kläranlagenablauf	95 ± 1
4-Fluorphenol	Reinstwasser	85 ± 3
	Kläranlagenablauf	94 ± 5

Hintergrund- konzentration [µg/L F]
Reinstwasser: 15 µg/L (Systemblindwert)
Trinkwasser: 62 µg/L
Oberfl.wasser: 92 µg/L
Kläranl.ablauf: 112 µg/L

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

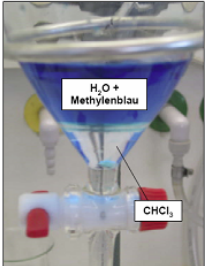
TZW

PHOTOMETRISCHE PFC-BESTIMMUNG

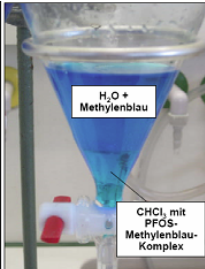
Ausgangspunkt: DIN EN 903

„Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen
durch Messung des Methyleneblau-Index MBAS“

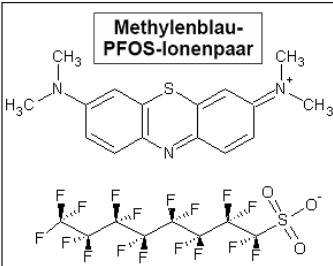
Reinstwasser
ohne PFOS



Reinstwasser
mit PFOS



Methyleneblau-
PFOS-Ionenpaar

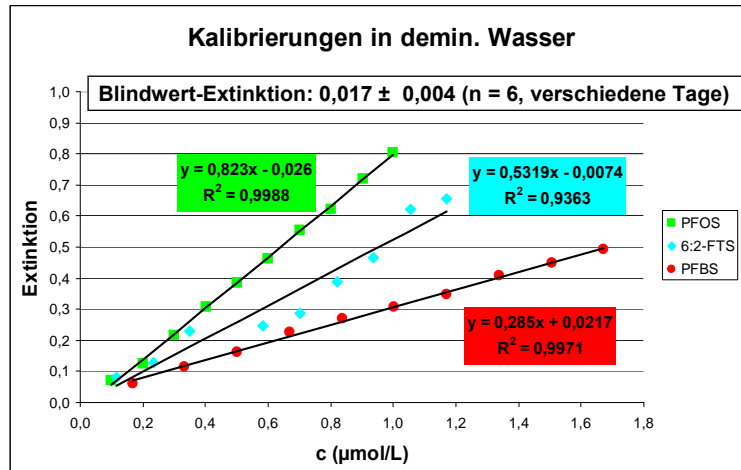


Summarische Erfassung von PFC grundsätzlich möglich

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

PHOTOMETRISCHE PFC-BESTIMMUNG



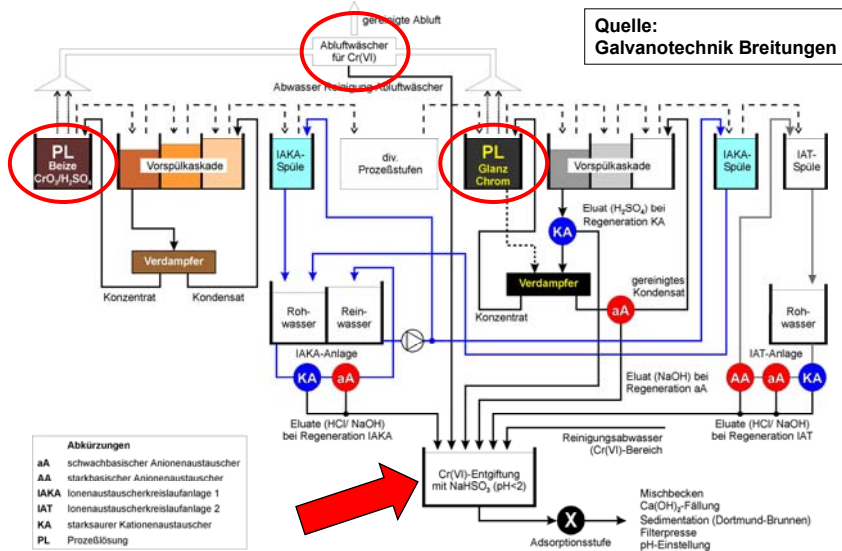
→ **Unterschiedliche Empfindlichkeit für PFOS und PFBS**

→ **PFOS: BG = 50 µg/L (ermittelt nach DIN 32645)**

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

SAMMELABWASSER AUS KUNSTSTOFFGALVANIK



Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

VERFAHRENSVERGLEICH

Galvanikabwasser: HPLC-ESI-MS/MS vs. photometrisches Verfahren

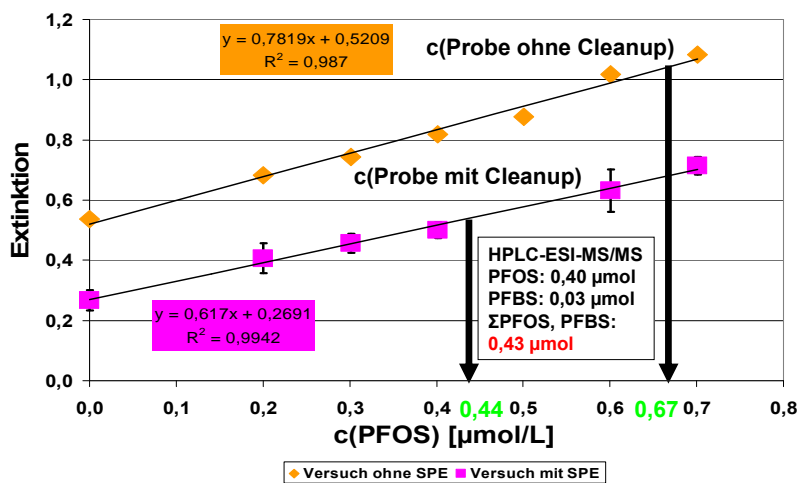
Abwasser Cr(VI)- Entgiftung	TOC [mg/L]	HPLC-MS/MS			LLE-Methode		SPE-LLE-Methode	
		PFOS [µmol/L]	PFBS [µmol/L]	Σ(PFC) [µmol/L]	Standard- addition (PFOS) [µmol/L]	Wieder- findung [%]	Standard- addition (PFOS) [µmol/L]	Wieder- findung [%]
Nov 10	114	2,81	0,31	3,12	2,85	91	3,02	97
Dez 10	83	1,00	0,34	1,34	1,78	133	1,69	126
Jan 11	77	1,74	0,56	2,30	2,44	106	1,86	81
Feb 11	97	1,41	0,85	2,26	1,66	73	1,14	50
Mrz 11	83	0,67	0,75	1,42	1,45	102	1,34	94

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

PHOTOMETRISCHE PFC-BESTIMMUNG

SPE als Cleanup-Schritt



Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

TZW

DANKSAGUNG

DVGW-Projekt W 7/01/04 (01.07.2005 – 30.06.2007)

Untersuchungen zum Vorkommen von perfluorierten Alkylverbindungen in deutschen Trinkwasserressourcen

AiF-Projekt VP2265703RH9 (01.03.2010 – 28.02.2013)

Entwicklung und Erprobung einer Technologie zur Vermeidung von PFT-Emissionen über den Abwasser-, Abfall- und Abluftpfad in Produktionsstätten am Beispiel der Oberflächenveredlung

Teilprojekt 2: Entwicklung, Validierung und Anwendung von Analyseverfahren zur Bestimmung von PFT in Galvanik-abwässern bis in den Spurenbereich (Analytikkonzept, TP2/TZW)

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 TZW

DANKSAGUNG

UBA-Projekt FKZ 3710 26 320 (10.11.2010 – 15.11.2011)

Entwicklung eines Analyseverfahrens zur summarischen Erfassung poly- und perfluororganischer Verbindungen (PFC) im Abwasser

DVGW-Projekt W 3/01/10 (01.01.2011 – 31.12.2012)

Entwicklung eines fluorspezifischen Wasserqualitätsparameters als Werkzeug zur Identifizierung rohwasserseitiger Belastungsschwerpunkte hinsichtlich polyfluorierter Chemikalien

Alle Mitglieder des NA 119-01-03-02-19AK

Rolf Reupert (LANUV NRW), Obmann

Carmen Hann (Institut für Hygiene und Umwelt)

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 TZW

Danksagung



Andrea Emmel



Dr. Doreen Richter



Prof. Heinz-Jürgen Brauch



Brigitte Raue



Michael Wenz



Sabine Gabriel

Dr. F. T. Lange, PFC-Fachtagung, München, 24.05.2011

 TZW