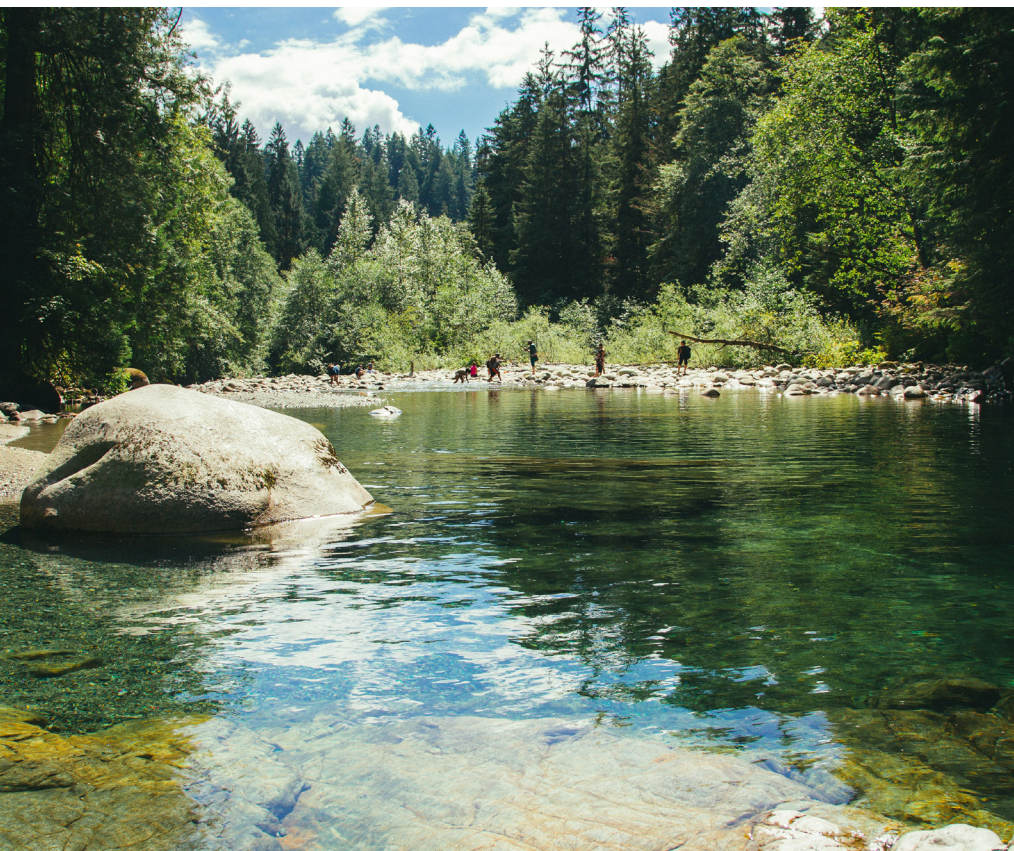




Herausforderung

Die AOF-Bestimmung erfordert die Verbrennung der angereicherten Aktivkohle unter pyrohydrolytischen Bedingungen und damit ein spezielles Aufschlusssystem mit Wasserdosiereinheit.

Lösung

Mit ICprep kann eine vollständige Umsetzung aller organischen Fluorverbindungen sichergestellt werden. Das thermische Aufschlusssystem gewährleistet die geregelte Wasserzufuhr für den Verbrennungsprozess.

Zielpublikum

Industrielle Wasser- und Abwasserlabore, Überwachungsbehörden für Umwelt- und Naturschutz, Auftragslabore für Umweltanalytik

Probenaufschluss für die AOF-Bestimmung gemäß EPA-Methode 1621

Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen – kurz PFAS – sind nicht nur in unseren Alltagsprodukten, sondern inzwischen auch in unserer Umwelt allgegenwärtig. Die Toxizität einzelner Substanzen für Lebewesen ist nachgewiesen und einzelne Chemikalienverbote sind aktiv. PFAS gelten als sogenannte Ewigkeitschemikalien, da sie nur sehr langsam und unvollständig auf natürlichem Wege abgebaut werden. Sie reichern sich deshalb stetig in Gewässern, Böden, Organismen und damit in unserer Nahrungskette an. Aufgrund der Vielfalt der Substanzen, des unbekannten Ausmaßes ihrer Verbreitung und ihrer schädlichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt ist ein Monitoring dringend notwendig. Die hierfür benötigten analytischen Methoden müssen einerseits in der Lage sein, geringste Mengen nachzuweisen, andererseits erschwert die Vielfalt der Einzelverbindungen (> 4.700 registrierte Substanzen) die vollständige Erfassung aller Vertreter. Neben einer bereits etablierten Einzelstoffanalytik für eine überschaubare Auswahl an perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren mit Hilfe chromatographisch-massenspektrometrischer

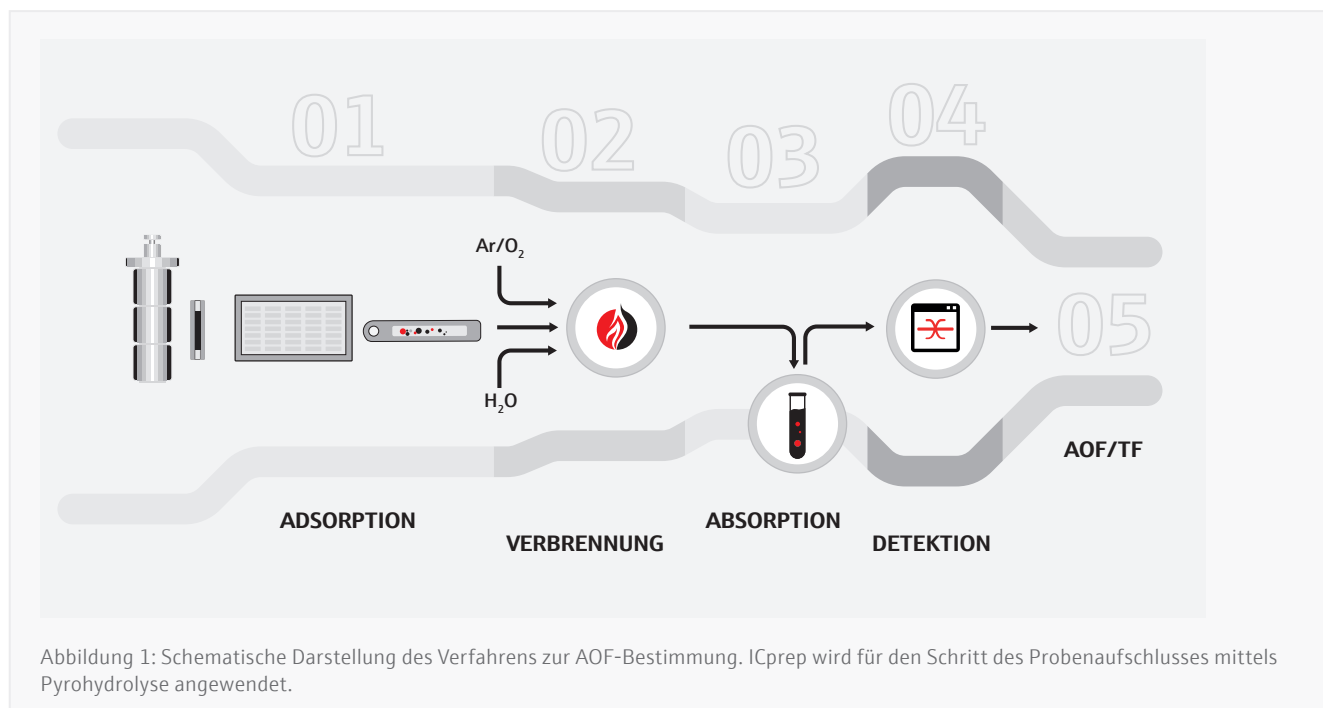
Verfahren (HPLC-MS, HPLC-MS/MS) wird die Bedeutung eines einfachen und zuverlässigen Screeningparameters immer größer. Hierfür bietet sich die Bestimmung des Summenparameters AOF an.

Der Parameter AOF – adsorbierbares organisch gebundenes Fluor – repräsentiert neben den per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen auch weitere fluororganische Verbindungen wie Arznei- und Pflanzenschutzmittel.

Der Bestimmung des AOF ist mittlerweile in verschiedenen Standardverfahren beschrieben, so auch in der EPA-Methode 1621^[1]. Die Bestimmung basiert auf der Anreicherung fluororganischer Verbindungen an Aktivkohlesäulen im ersten Schritt, gefolgt von einer Verbrennung bei $\geq 1.000\text{ °C}$ in einer reinen Sauerstoff- oder einer Sauerstoff-Argon-Atmosphäre unter Zufuhr von Wasser (Pyrohydrolyse) und der anschließenden Detektion der gebildeten Fluorid-Ionen mittels Ionenchromatographie (IC). Dabei können Verbrennung und Detektion in einem sogenannten CIC-System (Combustion-Ion Chromatography) oder in zwei voneinander entkoppelten Geräten (pyrohydrolytischer

Hochtemperaturaufschluss + IC) erfolgen. Somit können alle Öfen/Hochtemperaturaufschlussysteme, die eine geregelte Wasserdosierung während der Verbrennung gestatten und die Absorption der Messgase in einer wässrigen Vorlage ermöglichen, für die AOF-Bestimmung eingesetzt werden. So zum Beispiel auch speziell für die Pyrohydrolyse aufgerüstete AOX-Analysatoren oder das in der vorliegenden Schrift beschriebene ICprep-System. Die Trennung von Aufschluss

und Detektion erhöht die Anwendungsflexibilität und Auslastung gegebenenfalls bereits vorhandener Systeme. Die nachfolgend präsentierten AOF-Messungen wurden mit ICprep und einem unabhängig betriebenen Ionenchromatographen durchgeführt, um die Eignung des Aufschlussystems für die Bestimmung des AOF gemäß EPA-Methode 1621^[1] zu demonstrieren.



Materialien und Methoden

Für die Bestimmung des AOF in wässrigen Standards und Wasserproben wurden drei Systeme eingesetzt:

- Probenvorbereitungssystem APU sim für die Anreicherung der Analyten an Aktivkohle
- Hochtemperatur-Aufschlussystem ICprep automatic für die Verbrennung der beladenen Aktivkohle-Säulen unter pyrohydrolytischen Bedingungen und für die Absorption des Messgases (HF) im integrierten Fraktionssammler
- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor zur Detektion der Fluorid-Ionen

Dank der Entkopplung von Verbrennung (ICprep) und Detektion (IC) konnten die jeweiligen Bestimmungsschritte zeitlich flexibel ohne Warte- oder Stillstandzeiten durchgeführt werden.

Proben und Reagenzien

- PFAS-Standardlösung: Kaliumsalz der Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) mit 25 µg/l AOF
- 2 Wasserproben: Abwasser und Oberflächenwasser

Probenvorbereitung

Die Anreicherung der organischen Fluorverbindungen erfolgte gemäß DIN 38409-59 mittels Säulenmethode. Die Analysenproben für die AOF-Bestimmung wurden zunächst durch die Zugabe von 0,5 ml NaNO₃-Stammlösung (2 mol/l NaNO₃) zu jeweils 100 ml der nicht angesäuerten Original-Proben hergestellt. Anschließend wurden die Analysenproben mit Hilfe der APU sim an speziellen, blindwertarmen AOF-Aktivkohlesäulen adsorbiert. Der Waschvorgang zur Verdrängung anorganischer Fluorverbindungen erfolgte im Anschluss automatisch mit 25 ml einer 0,01 mol/l NaNO₃-Waschlösung. Weitere Angaben zur Anreicherung an Aktivkohle können der Applikationsschrift „Probenvorbereitung für die Bestimmung des AOF in Wässern nach DIN 38409-59“ entnommen werden.

Geräte- und Methodenparameter

Die vorbereiteten Aktivkohle-Säulen wurden auf dem Probenblett der ICprep automatic platziert und automatisch der Verbrennung zugeführt. Die Probenverbrennung fand in einem zweistufigen Prozess statt: Im ersten Schritt wurden die flüchtigen Probenbestandteile in einem Argonstrom verdampft, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Prozessphase wurden alle verbleibenden Probenbestandteile in reinem Sauerstoff quantitativ mineralisiert und zu HF umgesetzt. Hierbei sorgte der integrierte Flammensensor für eine sichere und vollständige Verbrennung. Der Flammensensor macht eine zeitaufwändige Methodenentwicklung und Erstellung von Probenzuführungsparametern überflüssig, seine Vorteile kommen vor allem auch bei komplexeren festen und flüssigen Proben zum Tragen. Während des gesamten Verbrennungsprozesses sorgte eine hochauflösende Spritzenpumpe für eine definierte und konstante Wasserdosierung. Der gasförmige Analyt HF wurde in einer wässrigen Lösung absorbiert. Diese Absorberlösung wurde ebenfalls mit Hilfe einer Spritzenpumpe in ein

Tabelle 1: Prozessparameter an der ICprep automatic

Parameter	Einstellung an ICprep automatic
Ofentemperatur	1.050 °C
O ₂ Haupt-Fluss	300 ml/min
Ar Fluss (1. Phase)	150 ml/min
O ₂ Fluss (2. Phase)	150 ml/min
Nachverbrennungszeit	300 s
Wasserdosierung	0,2 ml/min
Absorbervorlage	2 ml
Nachspülvolumen	1 ml

Sammelgefäß (15 ml-Zentrifugenröhrchen) des integrierten Fraktionssammlers vor Beginn der Messung vorgelegt. Integrierte Spülprozesse sorgten für eine vollständige Überführung der Analyten und für verschleppungsfreies Arbeiten.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zunächst eine initiale Prüfung des ICprep-Systems gemäß EPA-Methode 1621^[1] durchgeführt, um die prinzipielle Eignung und Leistungsfähigkeit zu demonstrieren. Hierfür wurden der sogenannte Methoden-Blindwert sowie die Wiederfindung und Präzision einer PFAS-Standardlösung (PFHxS) mit 25 µg/l AOF bestimmt. Zunächst wurden jeweils 100 ml Reinstwasser und 100 ml der PFAS-Standardlösung an Aktivkohle angereichert, im Anschluss in der ICprep verbrannt und mittels einer IC analysiert.

Die Ergebnisse des initialen Leistungstests (IPR) sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der initialen Leistungsprüfung

Probenbezeichnung	Messwert 1 [µg/l]	Messwert 2 [µg/l]	Messwert 3 [µg/l]	Messwert 4 [µg/l]	Mittelwert [µg/l]	WFR [%]	RSD [%]
Methoden-Blindwert	0,98	0,75	0,63	0,70	0,76	-	20
PFAS-Standard 25 µg/l AOF	23,7	23,5	23,6	23,8	23,6	95	0,5

Die EPA-Methode legt für den initialen Eignungstest des Systems folgende Kriterien fest: Wiederfindungsrate PFAS-Standard 80 % bis 120 %; relative Standardabweichung (RSD) aus vier Bestimmungen ≤ 20 %. Tabelle 2 veranschaulicht, dass beide Anforderungen vom ICprep-System und der nachfolgenden Detektion mühelos erfüllt werden. Gemäß EPA-Methode 1621^[1] sollte der Methodenblindwert eine Höhe von 4 µg/l nicht überschreiten, der erzielte durchschnittliche Methodenblindwert liegt mit 0,76 µg/l AOF weit unter dieser Anforderung.

Die Analysenergebnisse der untersuchten Oberflächenwässer und einer mit PFHxS dotierten Wasserprobe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der AOF-Bestimmung

Probenbezeichnung	AOF [$\mu\text{g/l}$], Messung 1	AOF [$\mu\text{g/l}$], Messung 2	AOF [$\mu\text{g/l}$], Mittelwert	SD [$\mu\text{g/l}$]	WFR [%]
Methoden-Blindwert	1,10	0,86	0,98	0,17	-
Standardlösung mit 25 $\mu\text{g/l}$ AOF (QC bzw. OPR)	23,3	23,1	23,2	0,14	93
Abwasser	7,43	8,09	7,76	0,47	-
Oberflächenwasser	1,68	1,90	1,79	0,16	-
Matrix Spikes (MS + MSD) (Dotiertes Oberflächenwasser: 50 ml Probe + 50 ml PFAS-Standard c = 25 $\mu\text{g/l}$ AOF)	12,5	12,6	12,6	0,07	86 RPD = 0,8 %

Die EPA-Methode 1621^[1] sieht die folgende arbeitstägliche Messreihenfolge vor:

- Zunächst sollen mindestens zwei leere Probenschiffchen „verbrannt“ werden, um die Blindwertfreiheit zu prüfen
- Bestimmung des Methodenblindwertes durch Analyse der Aktivkohlesäulen nach Anreicherung von Reinstwasser und Spülung mit Nitrat-Waschlösung
- Kontrollmessung eines PFAS-Standards (Ongoing Precision and Recovery „OPR“) durch Analyse der Aktivkohlesäulen nach Anreicherung einer PFHxS-Lösung im mittleren Konzentrationsbereich der Kalibrierung und Spülung mit Nitrat-Waschlösung
- Analyse von 10 oder weniger Proben in Form beladener und gespülter Aktivkohlesäulen
- Analyse von mit PFHxS dotierten Proben (sogenannter Matrix-Spike „MS“ und ein Duplikat „MSD“)

Außerdem wird zu Beginn und Ende jeder Messequenz die Kalibrierung des Ionenchromatographen mit Hilfe anorganischer Standardlösungen (NaF) überprüft. Für die Qualitätskontrolle des Gesamtsystems gelten hierbei folgende Kriterien:

Der Methodenblindwert sollte 4 $\mu\text{g/l}$ AOF nicht überschreiten, wobei dieses keine bindende Anforderung ist

und ggf. auch mit höheren Blindwerten gearbeitet werden kann. Wie aus den Messdaten hervorgeht, können mit Hilfe des ICprep-Systems und der nachfolgenden Detektion reproduzierbare Blindwerte um 1 $\mu\text{g/l}$ AOF erzielt werden, was gerade für die Analyse wenig belasteter Wässer von Vorteil ist. Für die wiederkehrende Prüfung der Präzision und Wiederfindung des PFHxS-Standards (OPR) wird eine Wiederfindungsrate im Bereich von 70 % bis 130 % gefordert. Auch hier belegen die erzielten Messwerte in Höhe von > 90 % die prinzipielle Eignung der ICprep als Aufschlusssystem. Weiterhin werden im Rahmen der Präzisions- und Genauigkeitsüberprüfung dotierte Proben analysiert, sogenannte Matrix-Spikes. Das mit PFHxS gespickte Oberflächenwasser lieferte eine sehr gute Wiederfindung von 86 %, die EPA-Methode fordert an dieser Stelle 50 % bis 150 % Wiederfindungsrate (WFR). Ein weiteres Qualitätskriterium ist die relative prozentuale Differenz der Wiederfindungen der beiden dotierten Proben „MS“ und „MSD“, diese soll ≤ 30 % betragen. Bei den gemessenen gespickten Proben lag diese Differenz bei < 1 %. Insgesamt belegen sämtliche Messergebnisse, dass mit Hilfe des Aufschlusssystems ICprep die Grundlage für belastbare und reproduzierbare AOF-Ergebnisse gelegt werden kann.

Zusammenfassung

Der Aufschluss für die AOF-Bestimmung gemäß EPA-Methode 1621^[1] ist mit Hilfe der ICprep zeit- und kosteneffizient durchführbar. Gerade bei geringerem Probenaufkommen, welches die Anschaffung eines preisintensiven gekoppelten CIC-Systems (Combustion-Ion Chromatography) noch nicht rechtfertigt, kann der separate pyrohydrolytische Aufschluss eine kostengünstige Alternative darstellen, insofern ein bereits vorhandener Ionenchromatograph hierdurch eine höhere Auslastung erfährt. Auch hinsichtlich der Bestimmung sehr kleiner AOF-Konzentrationen und der Erzielung niedriger Blindwerte weisen getrennte Systeme gegenüber gekoppelten Systemen (CIC) keinen Nachteil auf, was die erzielten Messwerte belegen.

Neben der ICprep kann der beschriebene Aufschluss auch mit einem AOX-Analysator multi X 2500 oder einem Elementaranalysator multi EA 5X00 durchgeführt werden, wenn diese mit einem entsprechenden Kit für die Pyrohydrolyse und Absorption ausgerüstet werden. So



Abbildung 2: ICprep automatic mit APU sim

können auch diese Analysatoren für die AOF-Bestimmung nutzbar gemacht und die Auslastung damit gesteigert werden. Die Verwendung eines Keramik-Verbrennungsrohres ist möglich.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 4.1: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien – automatisierte Lösung

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
APU sim	450-900.300	Probenvorbereitungssystem für die Bestimmung von AOF, AOCl, AOBr, AOI und AOX sowie für deren SPE-Varianten nach Säulenmethode
ICprep automatic	450-300.102	Flexibles System für den Probenaufschluss mittels pyrohydrolytischer Hochtemperatur-Verbrennung
Solid kit für MMS	450-300.034	MMS-Zubehör für die automatisierte Dosierung von Feststoffen
Schiffchensensor	450-889.204	Sensor für den MMS für zusätzliche Sicherheit bei der Analyse von Proben mit erhöhter Salzlast
multiWin Software	450-011.803	Steuersoftware
Aktivkohlesäulen für die AOF-Bestimmung 18 mm x 6 mm	402-880.616	Set mit 100 Einwegröhrchen für AOF 18 x 6 mm, gefüllt

Tabelle 4.2: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien – Erweiterung eines bestehenden Analysesystems

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
APU sim	450-900.300	Sample preparation system for the determination of AOF, AOCl, AOBr, AOI and AOX by column method
Erweiterungskit ICprep basic	450-300.110	Kit zur Erweiterung eines multi X 2500 oder multi EA 5X00 zur Probenvorbereitung für feste, flüssige, EOF- und AOF-Proben nach pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung, Absorption und Sammlung der gebildeten Reaktionsgase für weitere Analyseschritte
Erweiterungskit ICprep automatic	450-300.111	
multiWin 5 Upgrade	450-011.804	Upgrade einer existierenden multiWin-Version, für die Nutzung der ICprep Funktion
Aktivkohlesäulen für die AOF-Bestimmung 18 mm x 6 mm	402-880.616	Set mit 100 Einwegröhrchen für AOF 18 x 6 mm, gefüllt

Referenzen

[1] EPA-Methode 1621, Janur 2024: „Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC)“

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.