



Landesamt für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen

Analytik zur Bestimmung von PFC

Stand der Normung

Rolf Reupert, LANUV NRW



Inhalt

- **Genormte Verfahren**
- **DIN-Arbeitskreis für PFC-Analytik**
- **Ergebnisse des LÜRV-2008, 04-2008**
- **Analytik von PFC in Wasser**
 - *Identität und Quantifizierung verzweigter Isomere*
- **Analytik von PFC in Klärschlamm und Boden**
 - *Probenvorbehandlung und Extraktion*
 - *Ergebnisse des LÜBRV, 03-2009*
- **Zusammenfassung**



Genormte Verfahren

ISO 25101 (03-2009):

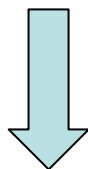
Water quality — Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) — Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry

- Verfahren für PFOA und PFOS, nur lineare (unverzweigte) Isomere
- Anforderungen: $70 \% < \text{WFR (ISTD)} < 125 \%$
- ⇒ Vergleichsstandardabweichungen noch zufriedenstellend, aber hoher Anteil an Ausreißerwerten (bei Proben im Mittel 50 %)
- **Bedarf für die Bestimmung weiterer PFC, einschließlich kurzkettiger Verbindungen und einer Regelung für verzweigte Isomere.**

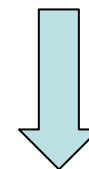


DIN-Arbeitskreis für PFC-Analytik

NA 119-01-03-02-19AK
„PFC in Wasser“
Gründung: 01.04.2008
drei Sitzungen



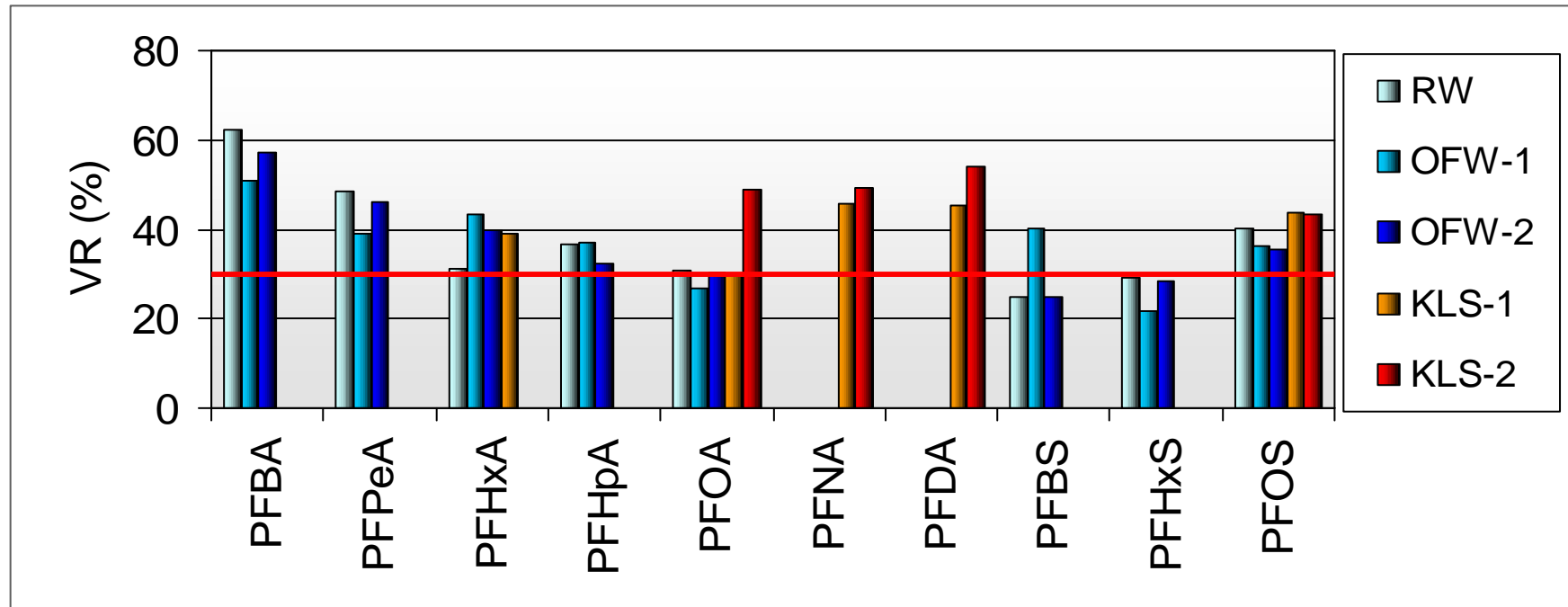
NA119-01-02-02-52AK
„PFC in Klärschlamm und Boden“
Gründung: 15.12.2008



NA 119-01-03-02-19AK „PFC in Wasser, Klärschlamm und Boden“
Zusammenlegung der Aufgaben: 15.12.2008
1. Sitzung am 21.04.2009
2. Sitzung im August
34 Mitglieder
Auftrag: Erarbeitung von zwei Normvorlagen



Länderübergreifender Ringversuch PFT, April 2008



- ⇒ Nur 19 von 37 Laboren erfolgreich (VR mit 50 % sehr hoch limitiert)
- ⇒ VR meist zu hoch, Zielwert $VR < 30 \%$
- ⇒ Abschätzung der erweiterten Messunsicherheit für PFOA in Wasser $\pm 50 \%$, für KLS bis zu 100 %

Ergebnis unterstreicht die Notwendigkeit der Normung

Analytik von PFC in Wasser

Manuskriptentwurf (DIN 38407- 42) weitestgehend fertig gestellt

- ⇒ Ursachenermittlung und Behebung von Störungen bei PFOS, PFNA und PFDA (WFR z.T. zu gering)
- ⇒ Abschätzung des Fehlers bei der Quantifizierung verzweigter Isomere (erste Ergebnisse liegen vor)
- ⇒ Validierungsringversuch für Januar 2009 geplant, AK-intern

Stoffauswahl

Perfluorbutansäure	PFBA	Perfluornonansäure	PFNA
Perfluorpentansäure	PFPeA	Perfluordekansäure	PFDA
Perfluorhexansäure	PFHxA	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS
Perfluorheptansäure	PFHpA	Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS
Perfluoroktansäure	PFOA	Perfluoroktansulfonsäure	PFOS



Anwendungsbereich

Trink-, Grund- und Oberflächenwasser	UAG 0,01 µg/l
gereinigtes Abwasser	UAG 0,025 µg/l

Möglichkeiten zur Erweiterung des Verfahrens

Verfahren kann auf weitere Stoffe und andere Wasserarten, z.B. Abwasser, angewandt werden, wenn die Eignung des Verfahrens im Einzelfall nachgewiesen und dokumentiert wurde.

- ⇒ Stoffe müssen über eine acide Gruppe im Molekül verfügen, um Anreicherung sicherzustellen (Anionenaustauscher), z.B. PFUdA, PFDoA, PFHpS, PFDS, H4PFOS
- ⇒ PFOSA und Telomeralkohole (FTOH) können mit dem Verfahren nicht erfasst werden.



Durchführung des Verfahrens und Festlegungen

Probenvolumen

- 10 – 50 ml, je nach Empfindlichkeit des Massenspektrometers, anreicherungsfreie Techniken sind zugelassen

Festphasenextraktion

- Schwacher Anionenaustauscher auf Polymerbasis
- Phasenverhältnis mind. 60 mg/50 ml (Durchbruch PFBA)

Chromatografische Trennung HPLC)

- Retentionszeit für PFBA mind. $2 t_0$

Detektion

- Tandem-Massenspektrometer (MS/MS), MS-TOF zugelassen
- Elektro-Spray-Ionisierung (ESI), negative Ionen



Durchführung des Verfahrens und Festlegungen

Bestätigung

- Retentionszeit +/- 0,15 min
- Soweit vorhanden, 2 Massenübergänge, Ratio Produkt-Ionen +/- 30 %
- PFBA, PFPeA, PFHxA, Absicherung über HPLC-Trennung anderer Selektivität
- Bei verzweigten Isomeren ist die Auswertung des Ratio nicht möglich

Quantifizierung

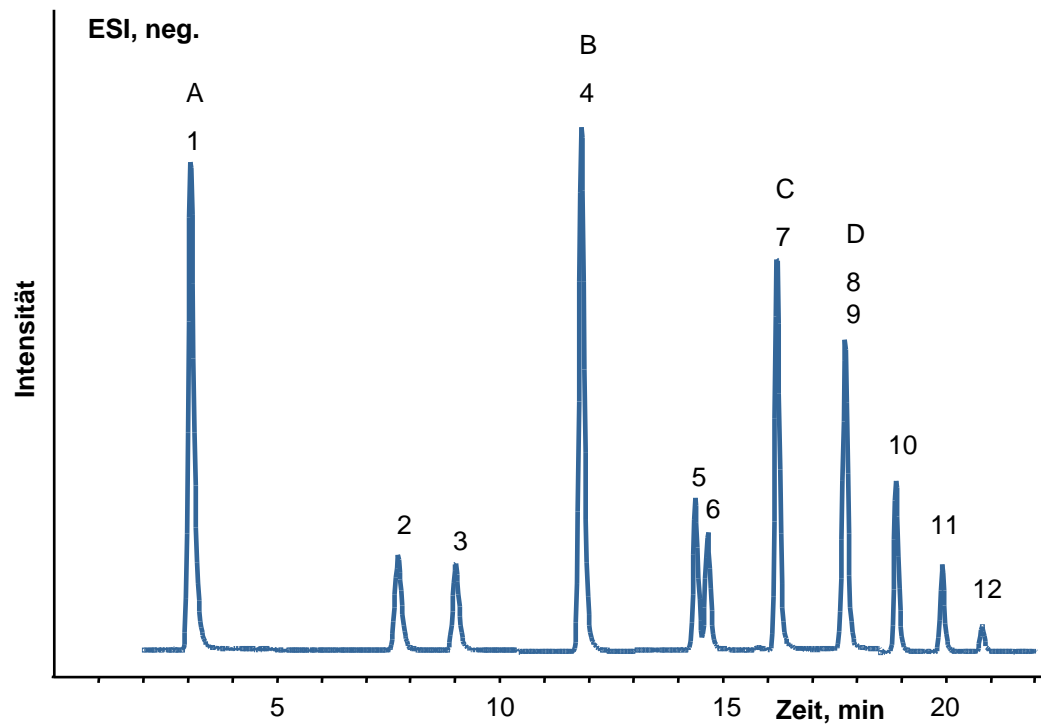
- Kalibrierung ausschließlich mit unverzweigten Isomeren
- Interne Standardisierung, mind. MPFBA, MPFHxA, MPFOA, MPFS;
Mindestanforderung WFR (ISTD) 50-150 %
- Auswertung der gesamten Peakfläche alle detektierten Isomere bezogen auf den Response der jeweiligen unverzweigten Komponente

Auswertung

- Ergebnis als Summe aller Isomere (unverzweigt und verzweigt)



Chromatografische Trennung eines Standards (unverzweigte Isomere)

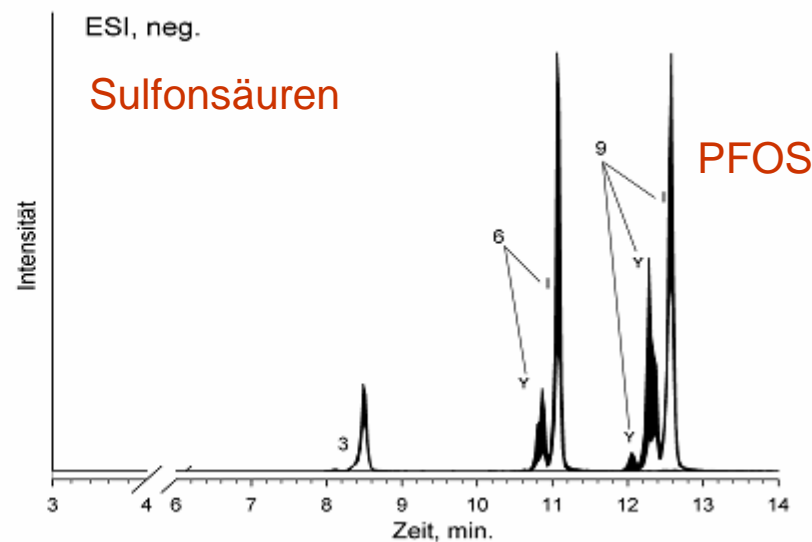
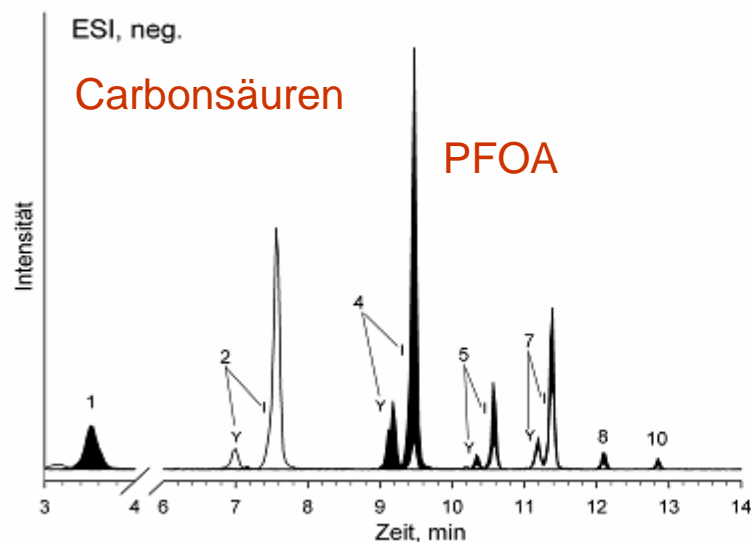


1, A	PFBA, MPFBA
2	PFPeA
3	PFBS
4, B	PFHxA, MPFHxA
5	PFHpA
6	PFHxS
7, C	PFOA, MPFOA
8, 9, D	PFNA, PFOS, MPFOS
10	PFDA

- Verschiedene HPLC-Phasen sind geeignet, besondere Anforderungen an den Eluenten bestehen nicht.
- Trennung nicht erforderlich, da die Massen der Analyten sich hinreichend voneinander unterscheiden.

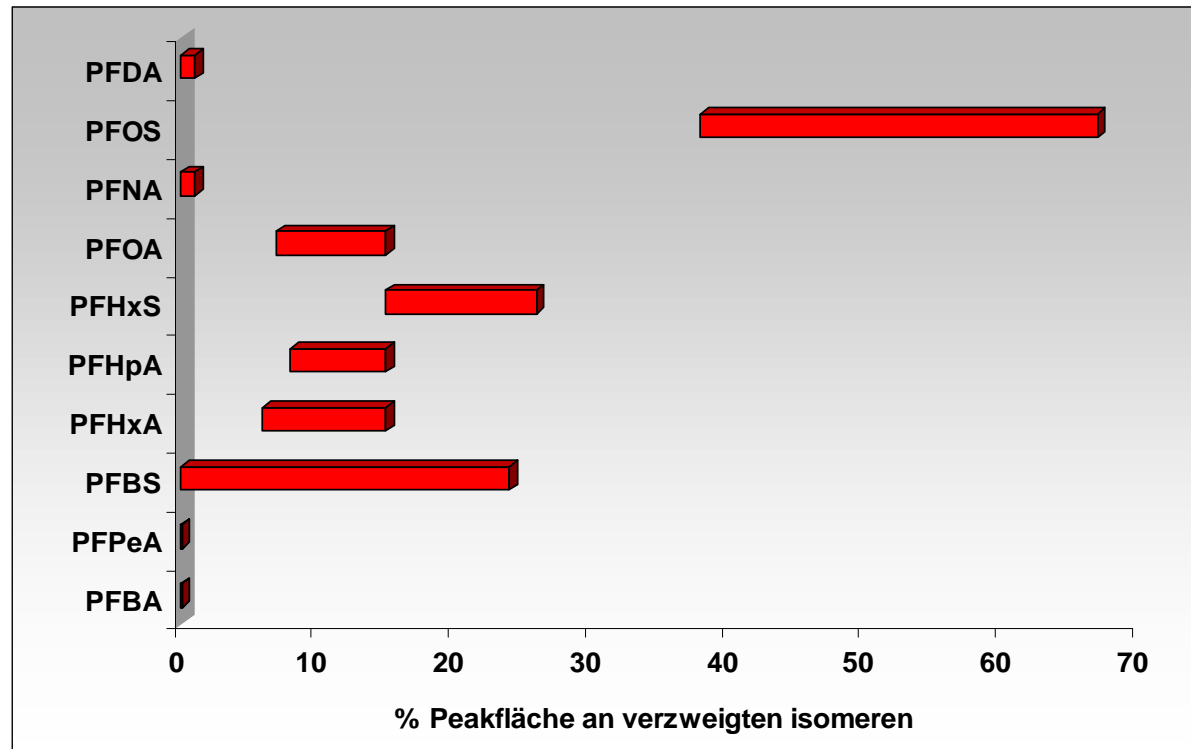


Chromatografische Trennung einer Probe



- In Proben treten zusätzlich verzweigte Isomere auf, die vor den unverzweigten Komponenten eluieren und chromatografisch nicht vollständig voneinander getrennt werden können.
- Reinsubstanzen hierfür sind nur vereinzelt verfügbar, so dass die gesamte Peakfläche ermittelt und über den Response der unverzweigten Verbindung quantifiziert wird (Konvention).

Anteile (Peakfläche) verzweigter Isomere

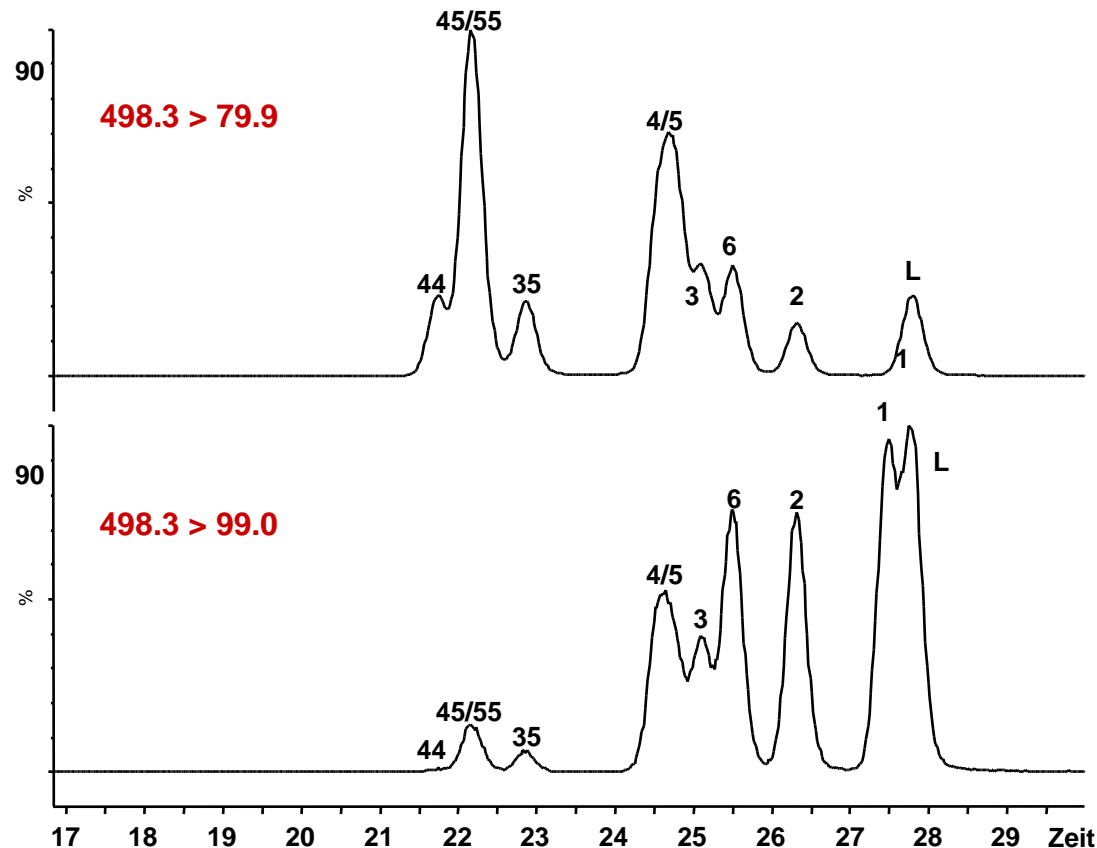


Auswertung der Peakflächen bei 10 Oberflächenwasser- und 10 Abwasserproben verschiedener Herkunft und Belastung

- 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.

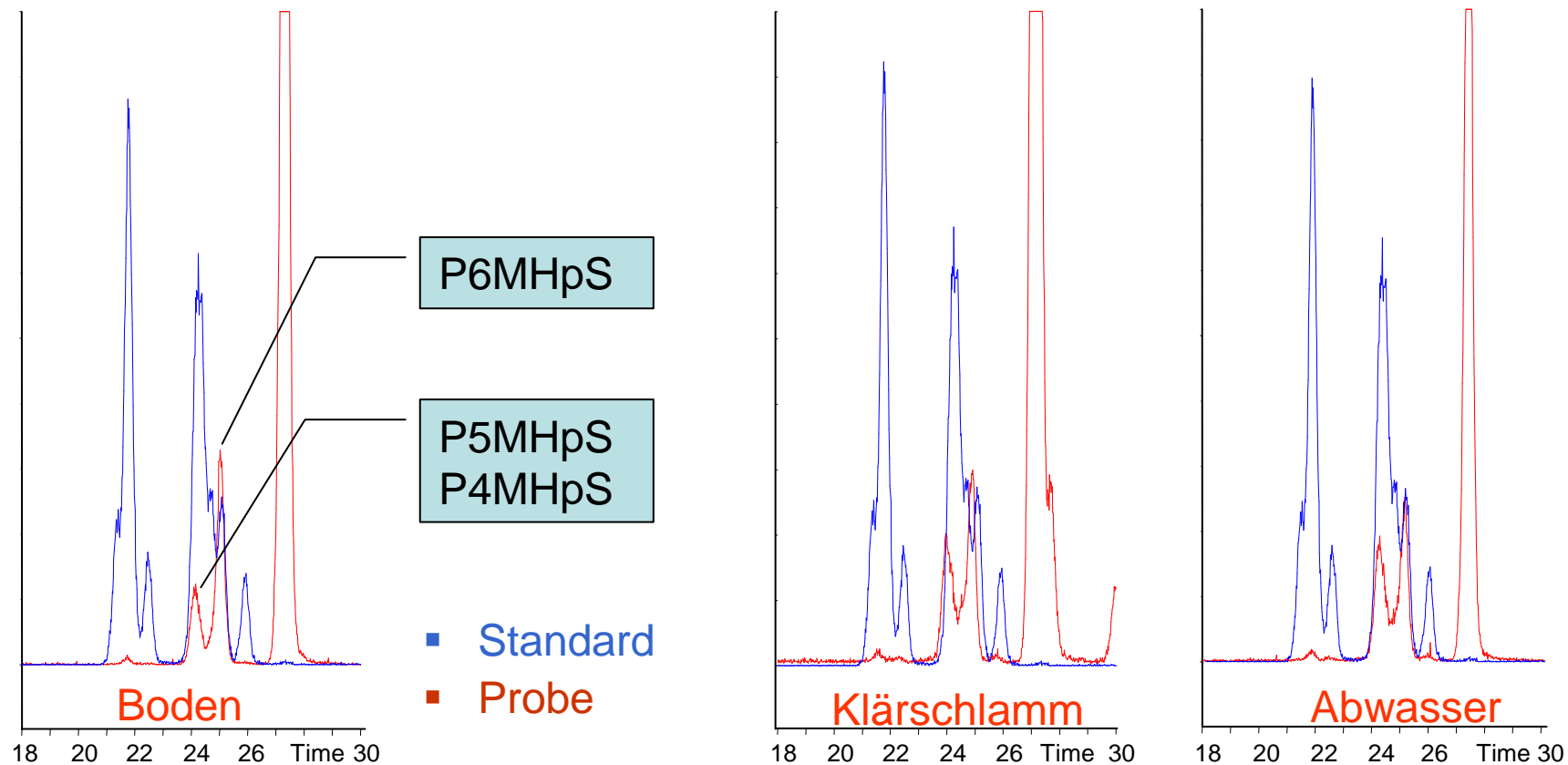
Chromatografische Trennung von PFOS-Isomere

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 chromatografischen Bedingungen keine vollständige Trennung möglich
- Response der einzelnen Isomere sehr unterschiedlich

Bestätigung verzweigter PFOS-Isomere in Proben



⇒ Nach den bisherigen Ergebnissen treten neben der unverzweigten PFOS hauptsächlich P4, P5, und P6-Methyl-HpS auf.

Erste Fehlerabschätzung zur Quantifizierungsmethode

Verfahren Massenübergang m/z 489 > 80		Abwasser (µg/l)	Klärschlamm (µg/kg TM)	Boden (µg/kg TM)
Kalibrierung unverzweigte Isomere	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.
- ⇒ Fehlerabschätzung an weiteren Proben notwendig.



Analytik von PFC in Klärschlamm und Boden

1. Manuskriptvorlage im AK zur nächsten Sitzung (08-2009)

- ⇒ Festlegung des Extraktionsmittels
- ⇒ Abstimmung des CleanUp-Verfahrens auf das Extraktionsmittel
- ⇒ Validierungsringversuch ggf. im Januar 2009, AK-intern

Anwendungsbereich

Klärschlamm, Boden	UAG 10 µg/kg TM
--------------------	-----------------

Stoffauswahl und Möglichkeiten der Verfahrenserweiterung

- Wie bei Wasseruntersuchungen, längerkettige Verbindungen sind weniger relevant als zunächst angenommen.



Durchführung des Verfahrens und Festlegungen

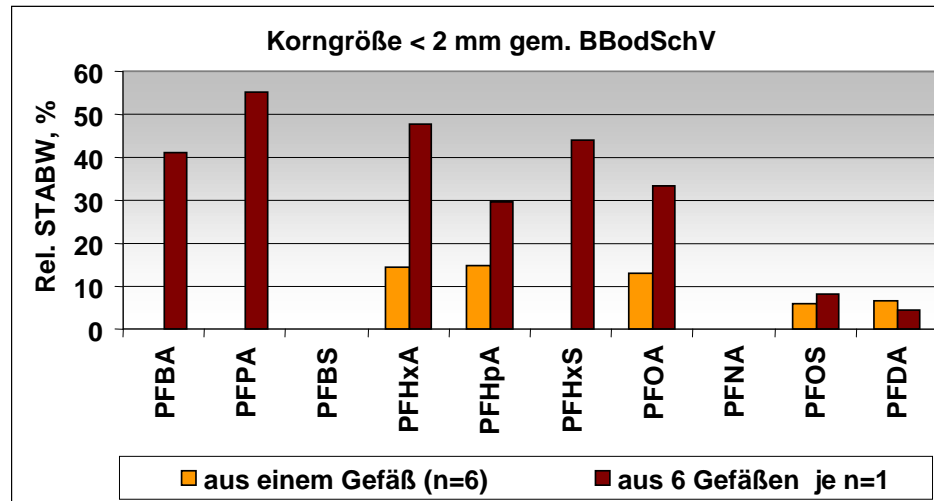
Für die chromatografische Trennung, Detektion, Bestätigung, Quantifizierung und Auswertung gelten die gleichen Anforderungen wie für die Untersuchung von Wasser.

Probenvorbereitung (vorläufig)

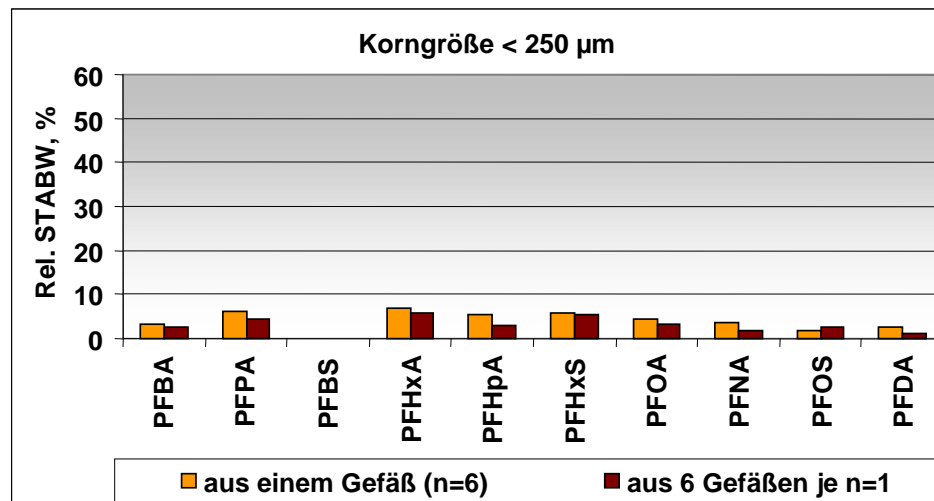
- Bei Klärschlamm gemäß AbfKlÄV d.h. Homogenisierung, Gefriertrocknung nach DIN 38414-22 und Mahlen < 250 µm Siebdurchgang
 - ⇒ Aliquotierung für die Analytik
- Bei Boden reicht die Aufarbeitung gemäß BBodSchV nicht aus. Die Probe muss nach Trocknung an der Luft auf einen Siebdurchgang von < 250 µm gemahlen werden.
 - ⇒ Aliquotierung für die Analytik



Anforderung an die Homogenisierung von Boden



Bei Herstellung der Ringversuchsproben für den LÜBRV S01 war nach Aufarbeitung gem. BBodSchV keine ausreichende Homogenität für die Probenentteilung zu erzielen.



Es erwies sich als notwendig, die Proben auf einen Siebdurchgang von < 250 µm zu mahlen.

Durchführung des Verfahrens und Festlegungen

Extraktion (vorläufig)

- Extraktion der trockenen, homogenen Probe mit Methanol, Methanol-Wasser oder Acetonitril-Wasser bei 40 °C unter Einwirkung von Ultraschall (1 h).

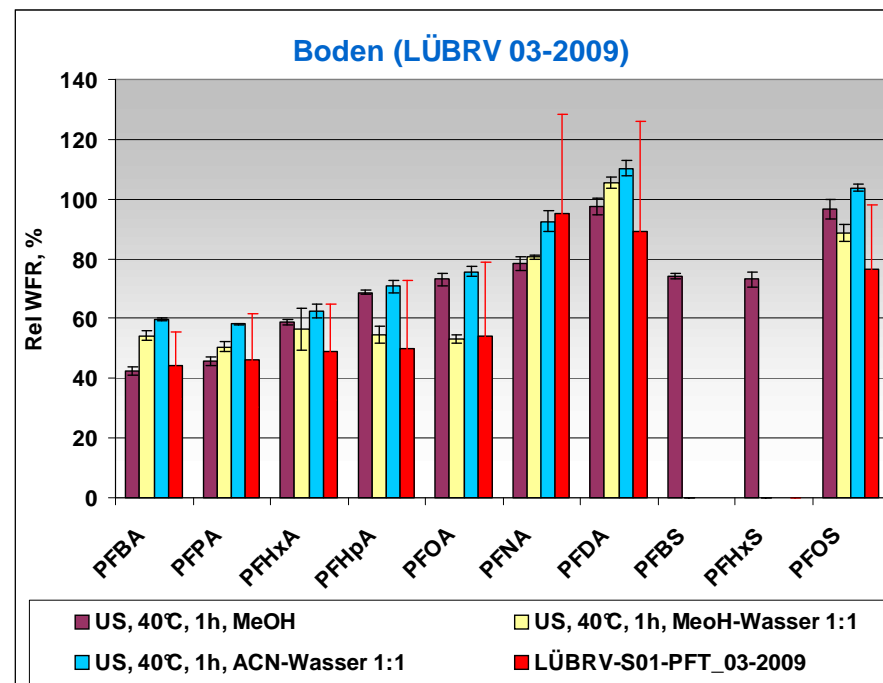
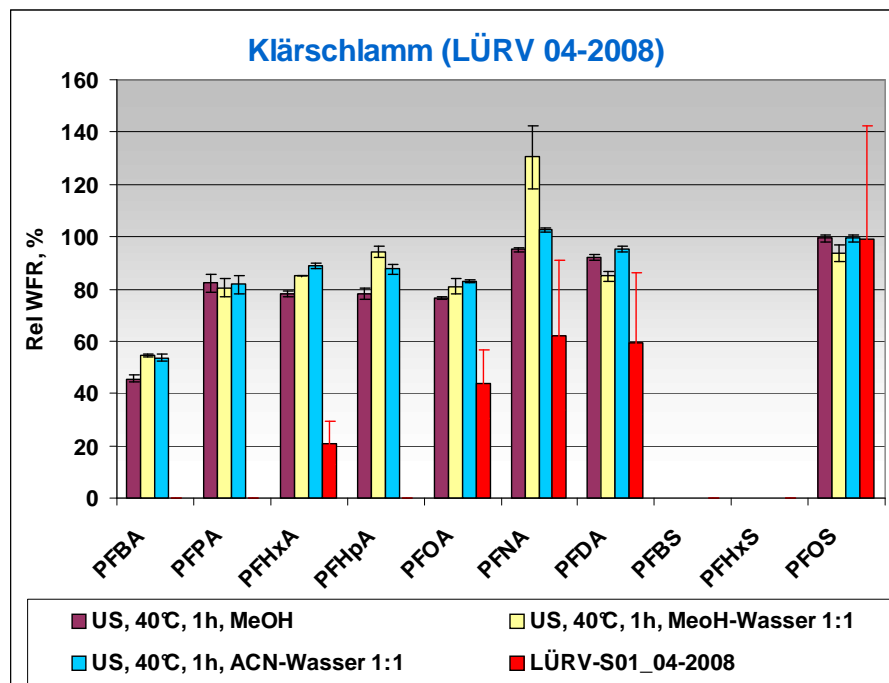
Phasenverhältnis: mind. 1 g Probe und hierfür mind. 5 ml Extraktionsmittel

CleanUp-Verfahren

- Schwacher Anionenaustauscher auf Polymerbasis
- ⇒ Vereinfachte Durchführung, direkte Aufgabe des Extraktes, keine Verdünnung mit Wasser
- ⇒ Auch bei hochbelasteten Extrakten erfolgt kein Durchbruch

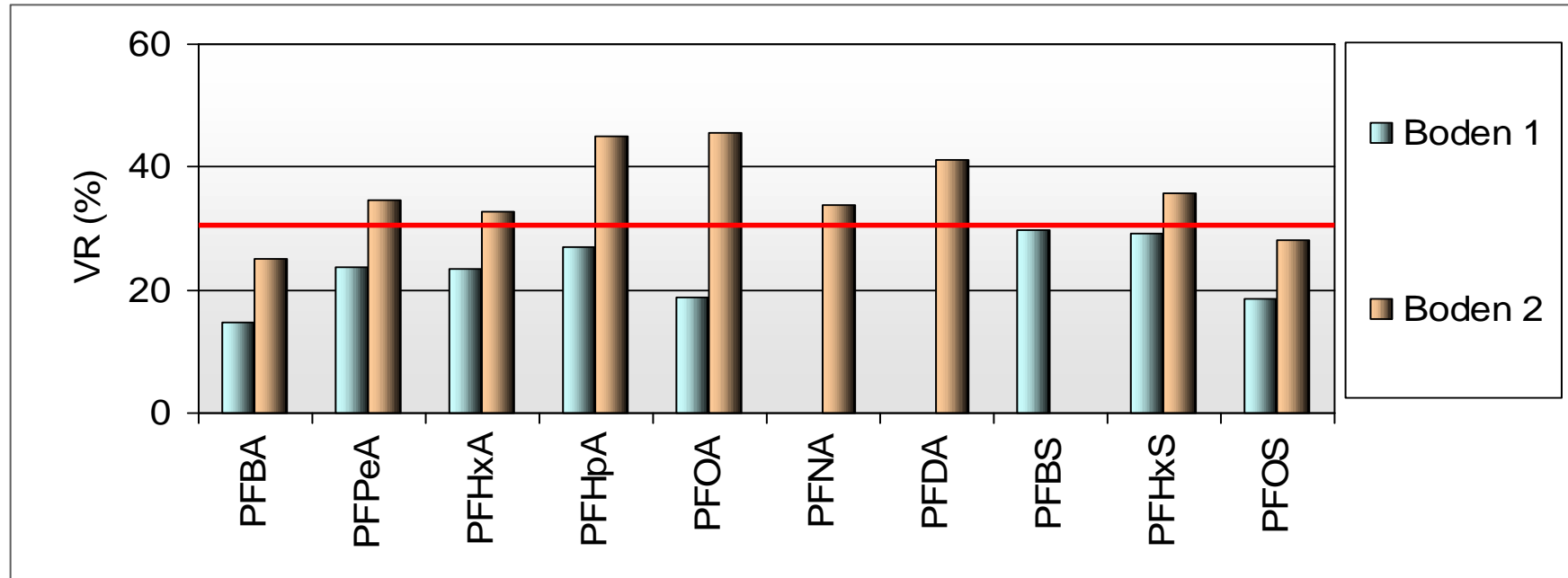


Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion



- Besonders bei kürzerkettigen PFC treten Minderbefunde gegenüber der Soxhlet-Extraktion (Annahme: 100 % Ausbeute) auf.
- ⇒ Weitere Optimierung des Extraktionsverfahrens bzw. des Extraktionsmittels notwendig.

Länderübergreifender Ringversuch PFC in Boden, 03-2009



- ⇒ Durch Harmonisierung der Analytik bessere Ergebnisse als beim 1. LÜRV-PFC
- ⇒ Von 28 Laboratorien habe 21 erfolgreich teilgenommen (VR auf 40 % limitiert)
- ⇒ VR bei Probe 1 zufriedenstellend, bei Probe 2 teilweise noch zu hoch. VR für PFOS bei beiden Proben recht zufriedenstellend.

Zusammenfassung

- Die Normungsarbeiten für die Analytik von PFC wurden im AK 19 des NA 119-01-03-02 zusammengelegt.
- Die Stoffauswahl für die Verfahren umfasst bei den Carbonsäuren Verbindungen mit 4-10 C-Atomen und die Sulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS.
- Der Manuskriptentwurf für die Bestimmung ausgewählter PFC in Wasser ist weitestgehend fertiggestellt; der Validierungsringversuch ist für Januar 2010 geplant.
- Der Bezug der verzweigten Isomere auf die jeweilige unverzweigte Verbindung ist eine pragmatische Lösung und hat sich bisher als tragbar erwiesen.
- Für die Bestimmung von PFC in Klärschlamm und Boden sind weitere Untersuchungen zur Optimierung der Extraktion notwendig.



Danke
den Kolleginnen und Kollegen des
AK 19 für die Bereitstellung der
Untersuchungsergebnisse

Und Danke
für Ihre Aufmerksamkeit

