

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung

Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3710 26 320

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

von

Dr. Frank Thomas Lange
Dipl.-Ing. (FH) Andrea Wagner
Brigitte Raue

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

Mai 2012

| | | |
|--|-----|---------------------------------|
| 1. Berichtsnummer UBA-FB | 2. | 3. |
| 4. Titel des Berichts Entwicklung eines Analyseverfahrens zur summarischen Erfassung poly- und perfluororganischer Verbindungen (PFC) im Abwasser | | |
| 5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Lange, Frank Thomas Wagner, Andrea Raue, Brigitte | | 8. Abschlussdatum 14.05.2012 |
| 6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruher Str. 84 76139 Karlsruhe | | 9. Veröffentlichungsdatum |
| | | 10. UFOPLAN-Nr. 3710 26 320 |
| 7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, 06813 Dessau-Roßlau | | 11. Seitenzahl 52 |
| | | 12. Literaturangaben 12 |
| | | 13. Tabellen und Diagramme 8 |
| | | 14. Abbildungen 12 |
| 15. Zusätzliche Angaben | | |
| 16. Kurzfassung Im Rahmen dieses Vorhabens wurde ein als adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) bezeichnetes Analyseverfahren durch die Weiterentwicklung eines DIN-Entwurfs (DIN 38409-29:1996 (H29)) erarbeitet. Die wesentlichen methodischen Verbesserungen umfassen drei Punkte: | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Einsatz der empfindlicheren Ionenchromatographie (CIC = Combustion Ion Chromatography) mit großvolumiger (1 mL) Probenaufgabe anstelle der fluoridselektiven Elektrode zur Detektion des beim Verbrennungsaufschluss entstanden Fluorids • Anwendung der Hydropyrolyse, d. h. kontinuierliche Zugabe von Wasser zur Verbrennung der beladenen Aktivkohle, womit die Reaktion des entstanden Fluorwasserstoffs mit Quarzglasteilen der Apparatur vermieden wird. • Auswahl einer geeigneten, kommerziell erhältlichen synthetischen Aktivkohle mit niedrigen F-Blindwerten <p>Anhand einiger wichtiger Modellsubstanzen aus der Stoffklasse der PFC wurde gezeigt, dass sich diese mit Ausnahme einiger kurzkettiger Vertreter mit guten Wiederfindungen aus kommunalem Kläranlagenablaufwasser erfassen lassen. Es wurde eine Bestimmungsgrenze, bestimmt nach der Leerwertmethode, von 0,3 µg/L F erreicht. Möglicherweise kann dieser Wert durch Extraktion größerer Probenvolumina als 100 mL noch etwas erniedrigt werden.</p> | | |
| 17. Schlagwörter PFC Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) Gruppenparameter Methodenentwicklung | | |
| 18. Preis | 19. | 20. |

| | | |
|---|-----|-------------------------------------|
| 1. Report No. UBA-FB | 2. | 3. |
| 4. Report Title Development of a method of analysis for the assessment of poly- and perfluorinated compounds (PFC) in wastewater as a surrogate parameter | | |
| 5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Lange, Frank Thomas Wagner, Andrea Raue, Brigitte | | 8. Report Date 14.05.2012 |
| 6. Performing Organisation (Name, Address) DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruher Str. 84 76139 Karlsruhe | | 9. Publication Date |
| | | 10. UFOPLAN-Ref. No. 3710 26 320 |
| | | 11. No. of Pages 52 |
| | | 12. No. of Reference |
| 7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, 06813 Dessau-Roßlau | | 13. No. of Tables, Diagrams 8 |
| | | 14. No. of Figures 12 |
| | | |
| 15. Supplementary Notes | | |
| 16. Abstract In the present project a method of analysis termed as adsorbable organic fluorine (AOF) was elaborated by further development of an existing German standard method draft (DIN 38409-29:1996 (H29)). The major improvements comprise three modifications: | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Use of the more sensitive ion chromatography with large volume injection (1 mL) instead of the fluoride sensitive electrode for the detection of the fluoride, formed during the combustion of the sample • Application of hydrolysis, i. e. continuous water supply to the combustion of the loaded activated carbon adsorbent, which avoids the reaction of the formed hydrogen fluoride with the fused silica of the combustion device • Selection of an appropriate, commercially available synthetic activated carbon with low F blanks <p>With some important model substances, belonging to the PFC compound class, it was shown that these chemicals can be assessed with good recoveries from municipal effluent water with the exception of a few short chained PFC. A limit of quantification of 0.3 µg/L F was achieved. Tentatively, this value could be further lowered by extraction of larger sample volumes than 100 mL.</p> | | |
| 17. Keywords PFC Adsorbable organic fluorine (AOF) Surrogate parameter Method development | | |
| 18. Price | 19. | 20. |

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungen

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 1.1 | Erkenntnisstand zur summarischen Bestimmung von Organofluorverbindungen aus Wasser..... | 1 |
| 1.2 | Ziele des Vorhabens | 3 |
| 1.3 | Aufgabenstellung und Lösungsweg | 4 |
| 2 | Auswertung der Literatur | 5 |
| 3 | Beschreibung der Combustion Ion Chromatography (CIC)..... | 7 |
| 4 | Experimentelle Ergebnisse..... | 11 |
| 4.1 | Optimierung der Bedingungen für die Verwendung eines internen Standards zur Volumenkorrektur in der Absorptionslösung | 11 |
| 4.2 | Systemblindwert | 13 |
| 4.3 | Fluorid-Detektion mittels Ionenchromatographie (IC)..... | 14 |
| 4.4 | Fluor-Wiederfindung bei der anreicherungs-freien CIC-Analyse von Modellsubstanzen | 15 |
| 4.5 | Entwicklung eines Extraktionsverfahrens für die Anreicherung und Abtrennung von Organofluorverbindungen aus Wasser..... | 19 |
| 4.5.1 | Auswahl eines geeigneten Adsorbens | 19 |
| 4.5.2 | Schüttelmethode vs. Säulenmethode | 22 |
| 4.5.3 | F-Wiederfindung aus NaF bei gemeinsamer Verbrennung mit Aktivkohle..... | 24 |
| 4.5.4 | Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Probenextraktion mittels SPE and Aktivkohle | 25 |
| 4.5.5 | Verdrängung des mit angereicherten Fluorids von der Aktivkohle mittels Nitrat..... | 26 |
| 4.5.6 | Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Gesamtverfahrens mittels Leerwertmethode nach DIN 32645..... | 28 |
| 4.5.7 | Orientierende Untersuchung eines kommunalen Kläranlagenablaufs..... | 28 |
| 4.5.8 | Wiederfindungen von organisch gebundenem Fluor aus Modellsubstanzen über das Gesamtverfahren | 29 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick | 32 |
| 6 | Quellenverzeichnis..... | 34 |

Anhang

- A1: Vergleichende Darstellung von Ionenchromatogrammen der direkten Fluoridbestimmung (IC) und nach Hydrolyse (CIC)
- A2: Vergleichende Darstellung von Ionenchromatogrammen weiterer Adsorbentmaterialien die zur Eignung für die AOF-Bestimmung getestet wurden

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abb. 1: Schematischer Aufbau des am TZW verwendeten CIC-Systems zur Fluor-Bestimmung durch Verbrennung (blauer und roter Bildausschnitt), Adsorption der Verbrennungsgase (gelber Bildausschnitt) und ionenchromatographische Bestimmung des entstandenen Fluorids (Quelle: a1-envirosciences)..... | 8 |
| Abb. 2: CIC-System im TZW-Labor | 8 |
| Abb. 3: Schematische Aufsicht auf die verschiedenen Haltepositionen des Probenschiffchens bei der Probeneinführung in das Verbrennungsrohr (Verbrennungsprogramm). Die Programmierung von individuellen Vorschubwerten und Verweilzeiten (Positionen Home und Cool sind fest, die Positionen 1st, 2nd, 3rd können über die Vorschubwerte definiert werden) ermöglicht die Optimierung von Trocknungs- und Verbrennungsprozess der Probe (Quelle: a1-envirosciences, modifiziert). | 9 |
| Abb. 4: Instabilität der Peakfläche der getesteten internen Standards Orthophosphat (50 µg/L) bzw. Oxalat (20 µg/L) bei Vorlage von geringen Konzentrationen in der Absorptionslösung. | 12 |
| Abb. 5: Verbesserte Stabilität der Peakfläche des für die Volumenkorrektur der Absorptionslösung verwendeten internen Standards Orthophosphat nach Erhöhung der Ausgangskonzentration in der Absorptionslösung auf 0,5 mg/L. Der Quotient aus der Peakfläche bei reiner F-Bestimmung mittels IC (leere Quadrate) und bei CIC (volle Quadrate) ergibt den Verdünnungsfaktor der Probe (etwa Faktor 2) durch den Wassereintrag in die Absorptionslösung während der Verbrennung. | 12 |
| Abb. 6: Kalibrierfunktion von Fluorid bei der IC-Bestimmung | 15 |
| Abb. 7: Vergleich der Ionenchromatogramme der Adsorberlösungen nach Verbrennung von je 50 mg Aktivkohle AOX AK (LHG) (links) und Ujotit AK-200-1200 (rechts)..... | 20 |
| Abb. 8: Fluorblindwert in ng/50 mg Kohle bei der CIC-Analyse von unterschiedlich gelagerten/behandelten Kohleproben..... | 22 |
| Abb. 9: Entnahme der beladenen Kohle aus der Extraktionskartusche und Überführung in ein Keramikschißchen mittels eines hakenförmigen Zahnarztinstruments und eines Mikrospatels..... | 23 |
| Abb. 10: Versuchsaufbau zur Durchführung der Säulenmethode..... | 25 |
| Abb. 11: F-Wiederfindung (n = 2) nach Extraktion von dotiertem Reinstwasser (Ausgangskonzentration 200 µg/L Fluorid) auf 50 mg Ujotit AK-200-1200 und Fluorid-Verdrängung durch Nitratzugabe vor der Extraktion sowie durch Nachwaschen mit 10, 25 und 50 mL Nitratwaschlösung | 27 |
| Abb. 12: F-Wiederfindung (n = 2) nach Extraktion von dotiertem Reinstwasser (Ausgangskonzentration 3 µg/L Fluorid aus PFBS bzw. PFOA) auf 50 mg Ujotit AK-200-1200 und Fluorid-Verdrängung durch Nitratzugabe vor der | |

Extraktion sowie durch Nachwaschen mit 10, 25 und 50 mL
Nitratwaschlösung27

Abb. 13: F-Wiederfindung (n = 3) aus einem kommunalen Kläranlagenablauf, der mit
verschiedenen Einzelsubstanzen auf dem Konzentrationsniveau von je
3 µg/L F bzw. mit einer Mischung aus 19 PFC auf dem Konzentrationsniveau
3,7 µg/L dotiert wurde.....31

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tab. 1: Gegenüberstellung von Verfahrensschritten nach dem Normentwurf DIN 38409 Teil 29 (H29) von 1996 und der Hydropyrolyse-CIC-Methode in diesem Projekt..... | 6 |
| Tab. 2: Experimentelle Bedingungen für die CIC-Analyse..... | 10 |
| Tab. 3: Strukturen der Modellsubstanzen, für die die Wiederfindungen bei der direkten CIC-Analyse bestimmt wurden..... | 17 |
| Tab. 4: Wiederfindungen von anorganischem Fluorid und von sieben organischen Modellsubstanzen bei der direkten CIC-Analyse aus verschiedenen Wassermatrices; Sollwert der Fluorkonzentration jeweils 300 µg/L | 18 |
| Tab. 5: Blindwerte für jeweils 50 mg der getesteten Adsorbentien für die Extraktion von Organofluorverbindungen; Werte oberhalb des Kalibrierbereichs der IC-Bestimmung sind in Klammern dargestellt | 21 |
| Tab. 6: Wiederfindung von Fluorid bei gleichzeitiger Verbrennung der Polymeraktivkohle Ujotit AK-200-1200 | 24 |
| Tab. 7: Ausgewählte Wasserqualitätsparameter einer Stichprobe aus einer kommunalen Kläranlage, mit der eine orientierende AOF-Bestimmung durchgeführt wurde | 29 |
| Tab. 8: Wiederfindungen von organisch gebundenem Fluor aus einem kommunalen Abwasser, das mit einer PFC-Mischung (19 Einzelsubstanzen) sowie mit den Einzelsubstanzen PFBS, PFOS, PFBA, PFOA, 6:2-FtS sowie TFA dotiert wurde | 30 |

Abkürzungen

| | |
|-----------------|--|
| AOBr | Adsorbierbares organisch gebundenes Brom |
| AOCl | Adsorbierbares organisch gebundenes Chlor |
| AOF | Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor |
| AOI | Adsorbierbares organisch gebundenes Iod |
| AOS | Adsorbierbarer organisch gebundener Schwefel |
| AOX | Adsorbierbare organisch gebundene Halogene |
| Ar | Argon |
| CIC | Combustion Ion Chromatography |
| DOC | Dissolved Organic Carbon (Gelöster organischer Kohlenstoff) |
| EOF | Extractable Organic Fluorine |
| ESI | Elektrospray-Ionisierung |
| F | Fluor |
| HPLC | High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) |
| IC | Ionenchromatographie |
| IS | Interner Standard |
| MS | Massenspektrometrie |
| NaF | Natriumfluorid |
| O ₂ | Sauerstoff |
| PE | Polyethylen |
| PEEK | Polyetheretherketon |
| PFAS | Perfluoralkylsulfonsäuren |
| PFC | Poly- und perfluorierte Verbindungen |
| PFCA | Perfluorcarbonsäuren (von engl.: perfluorocarbonic acids) |
| PP | Polypropylen |
| SPE | Solid-Phase Extraction (Festphasenextraktion, Fest-Flüssig-Extraktion) |
| TZW | DVGW-Technologiezentrum Wasser |
| WFR | Wiederfindungsrate |
| X _{BG} | Bestimmungsgrenze |
| X _{NG} | Nachweisgrenze |

1 Einleitung

1.1 Erkenntnisstand zur summarischen Bestimmung von Organofluorverbindungen aus Wasser

Neben Spurenanalysen von Einzelsubstanzen, wie den PFC, haben Wasseruntersuchungen mittels wasserchemischer Summen- und Gruppenparameter wesentlich zur Gewässerqualitätsverbesserung der letzten Jahrzehnte in Deutschland beigetragen. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang vor allem der Parameter AOX (Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene, (EN ISO 9562:2004, 2005) (H14)), der auch als Abwasserparameter im gesetzlich geregelten Bereich verankert ist. Das TZW als Auftragnehmer in diesem Projekt verfügt über weitreichende und langjährige Kompetenz hinsichtlich der Entwicklung und Anwendung solcher Parameter, neben dem AOX auch die Differenzierung des AOX in AOCl, AOBr und AOI und den AOS (s. (Kühn, 1974), (Schnitzler et al., 1983) und weiter Zitate hierin). Die heutige AOX-Norm wurde auf der Basis dieser grundlegenden Arbeiten entwickelt und der AOX ist als Wasserqualitätsparameter fest im Alltag der Wasserlaboratorien verankert.

Organisch gebundenes Fluor, welches beim Verbrennungsvorgang der AOX-Bestimmung als Fluorwasserstoff (HF) anfällt, kann im Gegensatz zu den entstehenden Halogenwasserstoffen HCl, HBr und HI nicht miterfasst werden. Dies liegt zum einen an der guten Wasserlöslichkeit von Silberfluorid, weshalb die Microcoulometrie als Detektionsmethode ausscheidet. Zum anderen reagiert das entstandene HF mit Glasteilen der Verbrennungsapparatur, was zu Verlusten und Memory-Effekten führt. Ein früherer Versuch, einen zu AOX analogen fluorspezifischen Parameter AOF zu normen (Laschka et al., 1996), war zwangsläufig zum Scheitern verurteilt, u. a. weil keine geeigneten Maßnahmen getroffen wurden, um insbesondere die Störungen durch die Reaktion von HF mit Glas zu beseitigen und weil die Vorgaben bei den drei durchgeführten Validierungsringversuchen von einzelnen Laboren nicht eingehalten wurden oder auch keine ausreichenden Vorgaben (z. B. zur Verdünnung) gemacht wurden.

Bei ersten beispielhaften Analysen von Meerwasserproben in Japan durch eine internationale Forschergruppe mittels einer summenparametrischen CIC-Methode (Miyake et al., 2007a) ergab sich eine große Diskrepanz zwischen dem erklärbaren Organofluor aus der Einzelstoffbestimmung von PFC mittels HPLC-ESI-MS/MS und der summarischen Organofluorbestimmung. Der Anteil des identifizierten EOF (extractable organic fluorine) lag an einer sog. Referenzmessstelle ohne spezielle bekannte Vorbelastung bei ca. 2 %. Dies ließ auf einen größeren Prozentsatz an organisch gebundenem Fluor aus noch nicht identifizierten Verbindungen schließen. Die Autoren vermuteten, dass sich dahinter wahrscheinlich niedermolekulare fluorierte Säuren verbergen. Solche niedermolekularen Säuren sind zwar im Gegensatz zu länger-kettigen Verbindungen wie PFOS in der Regel weniger bioakkumulierbar, jedoch gleichzeitig auch während der Abwasserreinigung und bei der Wasseraufbereitung zu Trinkwasser schwieriger zu entfernen. Bereits die C₄-Säure Perfluorbutansäure (PFBA), die zum Beispiel auch im Rhein und in Rheinuferfiltraten enthalten ist, lässt sich mit üblichen Aktivkohlelaufzeiten nicht mehr wirksam entfernen, weshalb sie in Spuren auch in manchen Trinkwässern vorhanden ist.

In der Literatur findet sich kein Verfahren, dessen Eignung durch Veröffentlichung von brauchbaren Verfahrenskenndaten (z. T. fehlende Angaben zu Wiederfindungsraten von

Modellsubstanzen, Konstanz von Blindwerten, Verfahrensstandardabweichung etc.) dokumentiert ist. Dies ist allerdings bei der Anwendung im Spurenbereich in Abwässern, insbesondere im Hinblick auf eine spätere mögliche Anwendung im gesetzlich geregelten Bereich, unabdingbar. Daher sollte in diesem Vorhaben ein ähnlicher oxidativer Ansatz wie bei Miyake et al. (Miyake et al. 2007a, Miyake et al., 2007b) mit vorheriger Aufkonzentrierung der Organofluorverbindungen verfolgt und entsprechende Validierungsdaten ermittelt werden.

Neben dem genannten oxidativen Ansatz existieren auch weitere, u. a. photometrische Ansätze (z. B. MBAS-Bestimmung, DIN EN 903 Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS (DIN EN 903:1994-01, 1994)) oder reduktive Ansätze (Musijowski et al., 2007, Takayanagi et al., 2008), die allerdings derzeit noch zu unempfindlich und/oder zu unselektiv bzw. nicht robust genug für die geplante Anwendung sind. Beispielsweise wurden bei MBAS-Analyse von Galvanikabwasser am TZW, in dem als perfluorierte organische Verbindungen nur PFOS und PFBS enthalten sein sollten, zum Teil höhere Gehalte gemessen als der Summe der mittels HPLC-ESI-MS/MS gemessenen Einzelsubstanzkonzentrationen entsprach. Dies deutet auf derzeit noch unbekannte Transformationsprodukte dieser PFC hin, die möglicherweise an den Elektroden gebildet worden sein könnten. Auch derartige, bei der Zielverbindungsanalytik nicht erfasste, unbekannte Transformationsprodukte würden mit einem summarischen Parameter wie dem zu entwickelnden AOF zumindest teilweise (abhängig von der jeweiligen Wiederfindung) miterfasst.

Entscheidend für die Anwendbarkeit der in diesem Vorhaben zu entwickelnden AOF-Methode ist, dass die erreichbare Bestimmungsgrenze niedrig genug ist, um die in realen Abwässern enthaltenen Organofluorkonzentrationen messen zu können. Die Grobabschätzung der notwendigen unteren Arbeitsbereichsgrenze basiert auf folgenden Überlegungen:

- Eine erste Orientierung bietet die Arbeit „Determination of organic fluorine in aqueous samples with neutron activation analysis in comparison with the DIN method“ (Rollinger & Kratz, 1996). Zum Beleg der Funktionsfähigkeit der beschriebenen Neutronenaktivierungsmessung wurden in dieser Arbeit ein dotiertes Trinkwasser und ein reales Industrieabwasser analysiert, welche auch bei einem Validierungsringversuch des früheren DIN-Arbeitskreises zur Normung des AOF analysiert wurden. In guter Übereinstimmung wurden für ein reales, allerdings nicht näher bezeichnetes Industrieabwasser 1400 µg/L (nach DIN-Entwurf 1335±45 µg/L) ermittelt.

Eine andere Möglichkeit der Abschätzung ist die Rückrechnung von einzelnen Organofluorwerten in Meerwasserkonzentrationen, die in japanischen Küstengewässern bestimmt wurden.

- Es wird ein typischer Verdünnungsfaktor zwischen Abwasser und Fließgewässern von 10 angenommen.
- Beim Verdünnen eines Fließgewässers an einer Meeresmündung erfolgt eine weitere Verdünnung. Diese sollte selbst in Küstennähe mindestens einem weiteren Faktor 10 oder sogar wesentlich mehr entsprechen.
- Zur Orientierung sind deshalb die in der Publikation von Miyake et al. (Miyake et al. 2007a) genannten Konzentrationen in Meerwasser mindestens mit dem Faktor 10^2 zu multiplizieren, um eine Abschätzung für den Konzentrationsbereich in Abwässern zu

bekommen. In dieser Arbeit wird für eine Referenz-Probennahmestelle in Küstennähe ein Wert für den sog. EOF (extractable organic fluorine) von 93 ng/L (Größenordnung 100 ng/L) und für eine belastete Messstelle (nach Einsatz von fluorhaltigen Feuerlöschmitteln) von 562 ng/L (Größenordnung 500 ng/L) berichtet. Mit dem angenommenen Mindestverdünnungsfaktor von 10^2 ergibt sich somit für Abwasser ein typischer Bereich von 10-50 µg/L Organofluor, was Größenordnungsmäßig z. B. einer Konzentration von ca. 20-100 µg/L poly- oder perfluorierter Verbindungen entspricht (angenommener durchschnittlicher F-Massenanteil: 50 %).

- Eine andere Herangehensweise zur Abschätzung des zu erreichenden Anwendungsbereichs für Abwasser ist, den Anteil der in der Referenzprobennahmestelle gefundenen bekannten Verbindungen (knapp 2 %) auf Abwasser, z. B. ein kommunales Abwasser, zu übertragen. In kommunalen Kläranlagenabläufen liegen die Konzentrationen bekannter PFC häufig im Bereich von 10 bis 100 ng/L. Multipliziert man diese Werte mit dem Faktor 50 und berücksichtigt wieder einen angenommenen Fluorgehalt von ca. 50 % so resultiert eine untere Arbeitsbereichsgrenze von 0,25-2,5 µg/L.

Aufgrund dieser Überlegungen erschien eine angestrebte Bestimmungsgrenze des Verfahrens im Bereich von 1-10 µg/L für Abwasser realistisch und erreichbar.

1.2 Ziele des Vorhabens

Das Gesamtziel des Vorhabens bestand in der Ausarbeitung eines operationell definierten spurenanalytischen Verfahrens zur summarischen Bestimmung von organisch gebundenem Fluor mittels Festphasenanreicherung und nachfolgendem oxidativem Aufschluss (Verbrennungsaufschluss), gekoppelt mit der Ionenchromatographie (CIC-Methode; CIC = Combustion Ion Chromatography). Das zu entwickelnde Verfahren trägt als Arbeitstitel die Bezeichnung „Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)“.

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens sollte möglichst niedrig sein, um abwasserrelevante Konzentrationen bestimmen zu können. Da aufgrund der begrenzten Anzahl der derzeit analysierbaren und analysierten Organofluorverbindungen angenommen wird, dass ähnlich wie beim Verhältnis AOX zu identifizierten Organohalogenverbindungen (X = Cl, Br, I) auch beim AOF in der Regel nur ein Bruchteil des organisch gebundenen Fluors über die bisherige Zielverbindungsanalytik bekannt ist, sollte eine Bestimmungsgrenze in der Größenordnung von 1-10 µg/L ausreichen, um zwischen Belastungsschwerpunkten (sog. Hotspots) und allgemeiner Hintergrundbelastung zu unterscheiden.

Das Projekt verfolgte daher konkret folgende zwei Ziele:

- Erprobung eines „fluorfreien“ CIC-Analysensystems hinsichtlich dessen Eignung zur Spurenbestimmung von organisch gebundenem Fluor.

Da die Anwendbarkeit der Methode entscheidend von den Fluorblindwerten abhängt, sollte insbesondere getestet werden, wieweit sich diese Blindwerte durch geeignete Maßnahmen (Austausch von Anlagenteilen, Auswahl geeigneter Laborchemikalien, Reinigung von Probengefäßen und anderen Teilen, die mit der Probe in Kontakt kommen, etc.) minimieren lassen.

- Entwicklung einer geeigneten Festphasenextraktionsmethode zur Abtrennung der Organofluorverbindungen von anorganischen Fluorverbindungen, vor allem Fluorid.

Um eine ausreichende Empfindlichkeit sowie Selektivität zu erreichen, sollten verschiedene Materialien (z. B. Aktivkohlen, Adsorberpolymere) auf ihre Eignung für den angestrebten Zweck geprüft werden. Auch bei diesem Teilaspekt des Vorhabens spielten die Fluorblindwerte (hier vor allem der eingesetzten Festphasenmaterialien) eine entscheidende Rolle und mussten minimiert werden. Ein wichtiger Grundgedanke bei der Auswahl geeigneter Adsorbentien war, möglichst ein Material auf Aktivkohlebasis zu finden, da damit der Anschluss an die Verfahren AOX und AOS eher möglich würde.

Der ursprüngliche Projektantrag enthielt noch ein weiteres Ziel, das allerdings wegen der notwendigen Projektkürzung aufgrund der Haushaltslage vereinbarungsgemäß nicht bearbeitet wurde und daher in einem Fortsetzungsprojekt berücksichtigt werden sollte.

- Erstellung eines Manuskriptentwurfs, der als Grundlage für eine spätere Normungsarbeit dieses Parameters dienen soll. Voraussetzung hierfür ist eine vollständige laborinterne Validierung des vorgeschlagenen Verfahrens. Dazu gehört vor allem die Untersuchung von Matrixeinflüssen verschiedenster Art, z. B. des DOC-Gehalts und des Fluoridgehalts sowie die Erprobung des Verfahrens an einer Reihe von realen Abwässern aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen.

1.3 Aufgabenstellung und Lösungsweg

Die Aufgabe bestand darin, aufbauend auf einem nicht erfolgreichen Versuch in den 1990er Jahren, den Gruppenparameter AOF in die Norm DIN 38409-29 (H29) zu überführen, eine erneute methodische Anstrengung zu unternehmen, dieses Ziel zu erreichen. Dabei sollten Verbesserungen gegenüber den in einem Artikel von Laschka et al. (Laschka et al. 1996) beschriebenen Schwachpunkten dieses damaligen Ansatzes erzielt werden.

In diesem Vorhaben bestand der Lösungsansatz darin, eine CIC-Methode (CIC = Combustion Ion Chromatography, Verbrennung einer Umweltprobe gekoppelt mit der Ionenchromatographie als selektiver Detektionsmethode für Fluorid) zu erarbeiten, die auf einer Originalarbeit von Miyake et al. aufbaut (Miyake et al. 2007a).

Für die erfolgreiche Entwicklung eines solchen Gruppenparameters waren folgende Anforderungen ausschlaggebend:

- Verfügbarkeit eines geeigneten Analysensystems: Im Juli 2010 wurde am TZW ein CIC-System (fluorfreie Ausführung) angeschafft und installiert und stand für die durchzuführenden Arbeiten zur Verfügung.
- Im Gegensatz zur früheren AOF-Normungsarbeit wurde bei der hier verwendeten CIC-Methode kontinuierlich Wasser während der Verbrennung zugeführt, um die Reaktion von HF mit dem Verbrennungsrohr aus Quarzglas zu verhindern.
- Minimierung der Fluorblindwerte im CIC-Gesamtsystem und in den Laborchemikalien (Gase, Wasser, etc.)

- Entwicklung einer geeigneten Probenvorbereitung auf Basis der Festphasenextraktion zur Abtrennung von anorganischem Fluorid von den zu erfassenden Organofluorverbindungen und ggf. anderen anorganischen Fluorverbindungen.

2 Auswertung der Literatur

Im Rahmen dieses Projekts wurde eine weitergehende Literaturrecherche durchgeführt. Bei dieser Recherche wurde insbesondere sog. „graue Literatur“, also nicht zitierfähige Unterlagen, ausgewertet.

Hintergrund eines Artikels von Laschka et al. (Laschka et al. 1996) waren die Aktivitäten des Arbeitskreises DIN AK 7 „AOF“ in den Jahren 1987-1996, die im Januar 1996 zu dem Normentwurf (Gelbdruck) DIN 38409 Teil 29 (H29) in den Deutschen Einheitsverfahren der Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung führte. Umfangreiche Arbeitsunterlagen (Sitzungsprotokolle, Versuchsprotokolle, etc.) aus dem ehemaligen DIN AK 7 „AOF“ wurden gesichtet. Die Erfahrungen sind in die Planung und Durchführung der Experimente mit eingeflossen. In Tab. 1 sind die methodischen Ansätze aus dem Normentwurf sowie der in diesem Vorhaben verfolgten Ansatz gegenübergestellt.

Wie man aus Tab 1 erkennen kann, liegen die Hauptunterschiede vor allem in der Art der Verbrennung und der Detektion. Der Unterschied bei der Verbrennung besteht beim CIC-Verfahren in der Hydropyrolyse zur Vermeidung der Reaktion von Fluorwasserstoff (HF) mit dem Verbrennungsrohr. Bei der Anionenchromatographie mittels einer speziellen Trennsäule sowie mit elektrochemischer Suppression (geringe Grundleitfähigkeit von etwa $1 \mu\text{S}/\text{cm}$) liegt die Empfindlichkeit etwa um den Faktor 10^3 höher als bei der elektrochemischen Detektion mit einer fluoridionenselektiven Elektrode, welche früher bei der Entwicklung des Normentwurfs H 29 verwendet wurde.

Eine weitere Änderung muss zukünftig bei der Verwendung eines Kontrollstandards eingeführt werden. Als Kontrollstandard kann nicht das gering flüchtige und abbaubare p-Fluorphenol verwendet werden, da eine Standardsubstanz stabil sein muss und nicht unbeabsichtigt aus der Probe entweichen darf. Die Verwendung dieses ungeeigneten Standards war möglicherweise eine der Ursachen für die unbefriedigenden Ringversuchsergebnisse im Rahmen der Normungsarbeiten zum AOF in den 1990er-Jahren.

Summarische Erfassung poly- und perfluororganischer Verbindungen (PFC) im Abwasser

Tab. 1: Gegenüberstellung von Verfahrensschritten nach dem Normentwurf DIN 38409 Teil 29 (H29) von 1996 und der Hydropyrolyse-CIC-Methode in diesem Projekt

| | DIN 38409 Teil 29 (H29) - Entwurf | Hydrolypyrolyse-CIC nach Extraktion an synthetischer Aktivkohle |
|--|--|---|
| Bezeichnung | <i>Bestimmung der gelösten, adsorbierbaren organisch gebundenen Fluorverbindungen (AOF)*</i> | <i>Bestimmung des adsorbierbaren organisch gebundenen Fluors (AOF)</i> |
| Probennahme, Probenstabilisierung/Lagerung | In Glasflaschen mit Glasstopfen; 1 mL 10 M Salpetersäure je Liter Probe, mindestens 8 h bei 4 °C im Dunkeln stehen lassen | Vorschlag: entsprechend Probennahmenvorschrift aus DIN 38409-42 (F42): PFC-Bestimmung aus Wasser |
| Filtration zur Entfernung unlöslicher Fluoride (z.B. CaF ₂) | Membranfiltration (bei Vorliegen flüchtiger Verbindungen Druckfiltration anwenden), auf Raumtemperatur bringen | Grobfiltration der Probe (10 µm) durch PE-Fritten beim Adsorptionsschritt im Säulenverfahren |
| Extraktion | Mit Aktivkohle (Säulen- oder Schüttelverfahren) unter Zusatz von Natriumnitrat-Lösung und Waschschrift mit Natriumnitratlösung | Mit synthetischer Aktivkohle (Säulenverfahren) unter Zusatz von Natriumnitrat-Lösung und Waschschrift mit Natriumnitratlösung |
| Verbrennung | Verbrennung bei 950°C, Verbrennungsrohr, z. B. mit 2-3 cm Innendurchmesser und 30 cm Länge, Sauerstoffstrom 150 mL/min. Quarzschiffchen „langsam“ in die beheizte Zone des Rohres einführen“ | Vortrocknung / Verdampfung im Ar-Strom (100 mL/min), Verbrennung bei 900-1000°C und 200-300 mL/min O ₂ unter kontinuierlicher Wasserzugabe (Hydropyrolyse) nach automatisierter (zeitgesteuertes Programm) Probenzuführung (Quarzglas oder Keramikschißchen (95 % Al ₂ O ₃ , 3 % SiO ₂ , 2 % MgO) |
| Absorptionslösung | 10 mL Citratpuffer | 3,5 mL Reinstwasser (vor Verbrennung) bzw. ca. 7 mL nach Verbrennung (Volumenkorrektur mittels internem Standard (0,5 mg/L Orthophosphat)) |
| Vermeidung/Minimierung von Memory-Effekten | Kondensationen zwischen Verbrennungsrohr und Absorber sind zu vermeiden (Thermische Isolierung, z. B. Umwicklung) | Automatisierter Spülschritt (zweifach) der sog. Transfer Line und des Absorptionsgefäßes mit Waschlösung |
| Detektionsmethode | Fluoridbestimmung mittels ionenselektiver Elektrode BG: ca. 0,2 mg/L | Fluoridbestimmung mittels Ionenchromatographie BG: 0,15 µg/L |
| Modellverbindung für die Qualitätssicherung (Kontrolle der Wiederfindungsrate) | p-Fluorphenol (Problem: Flüchtigkeit, Abbaubarkeit) | Perfluoroktansäure (PFOA) |

* Anmerkung: Titel ist sprachlich nicht korrekt. Es muss entweder heißen „des Fluors in gelösten, adsorbierbaren organischen Fluorverbindungen“ oder „der gelösten, adsorbierbaren organischen Fluorverbindungen“, wobei erste Variante fachlich besser wäre, da nicht die Konzentrationen der Verbindungen sondern lediglich des Fluors nach Transformation zu Fluorid bestimmt wird.

3 Beschreibung der Combustion Ion Chromatography (CIC)

Aufbau und Funktionsprinzip des verwendeten CIC-Systems sind nachfolgend beschrieben (Abb. 1 und 2).

Das Analysenprinzip für die Bestimmung des organisch gebundenen Fluors ähnelt in gewisser Weise dem der AOX-Bestimmung. Das verwendete Messsystem ist in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Dieses Messsystem wird als Combustion Ion Chromatography (CIC) bezeichnet. Hiermit werden nach Probenaufgabe in einem Probenschiffchen aus Quarzglas oder Keramik (95 % Al_2O_3 , 3 % SiO_2 , 2 % MgO) flüssige oder feste Proben im Sauerstoffstrom verbrannt. In einer wässrigen Absorptionslösung werden die Verbrennungsgase (hier Fluorwasserstoff) aufgefangen. Über die Kopplung mit einem Ionenchromatographen wird das entstandene Fluorid quantitativ bestimmt. Dabei wird ein vergleichsweise großes Injektionsvolumen von 1 mL verwendet. Bei der speziellen Ausführung für die Spurenbestimmung von Fluor wird während der Verbrennung kontinuierlich Wasser zugeführt, um die Reaktion von HF mit dem Verbrennungsrohr aus Quarzglas zu verhindern (Hydropyrolyse). Hauptsächlich durch die Wasserzufuhr bei der Hydropyrolyse sowie in geringerem Maße durch das bei der Verbrennung entstehende Wasser und ggf. durch die Verdampfung einer wässrigen Probe verdoppelt sich das Volumen der vorgelegten Absorptionslösung in etwa (hier: 3,5 mL Reinstwasser-Vorlage, ca. 7 mL Endvolumen). Um die exakte Volumenzunahme (Verdünnung der Messprobe) bei der Konzentrationsbestimmung mittels IC zu berücksichtigen, wird mit einem internen Standard in der Absorptionslösung (hier Orthophosphat) gearbeitet.

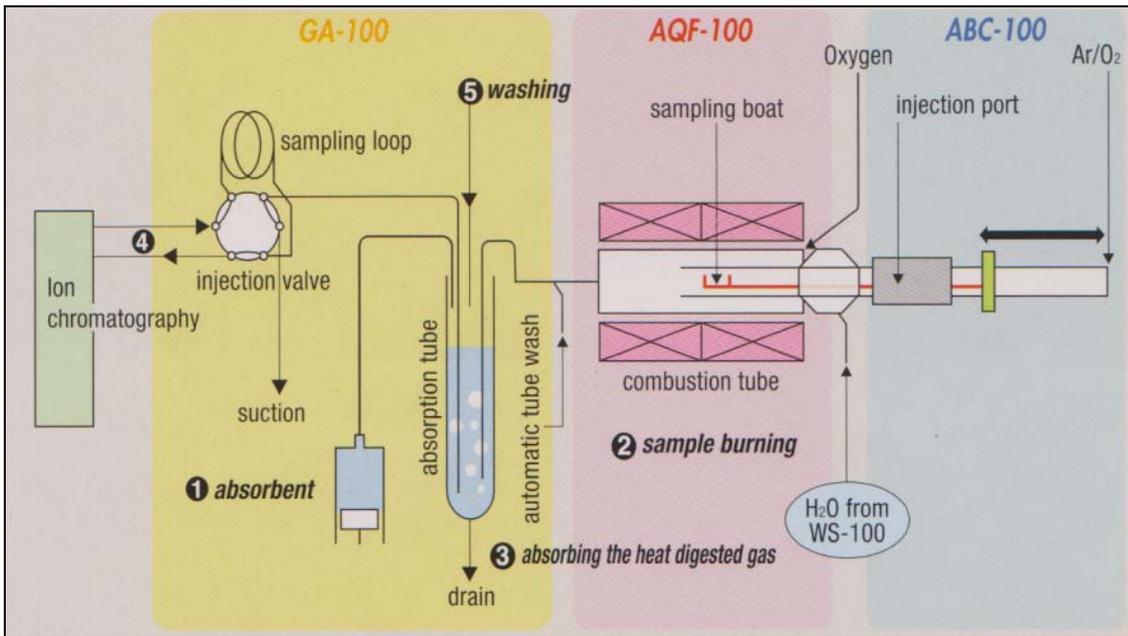


Abb. 1: Schematischer Aufbau des verwendeten CIC-Systems zur Fluor-Bestimmung durch Verbrennung; Komponenten der Fa. Mitsubishi Chemical Analytech (Vertrieb in Deutschland durch Fa. a1-envirosciences GmbH): ABC-100 für die Probenzuführung, AQF-100 für die Verbrennung, GA-100 für die Absorption der Verbrennungsgase), ICS 2100 Ionenchromatograph (Fa. Dionex, jetzt Thermo) zur Bestimmung des entstandenen Fluorids (Bildquelle: Mitsubishi Chemical Analytech)

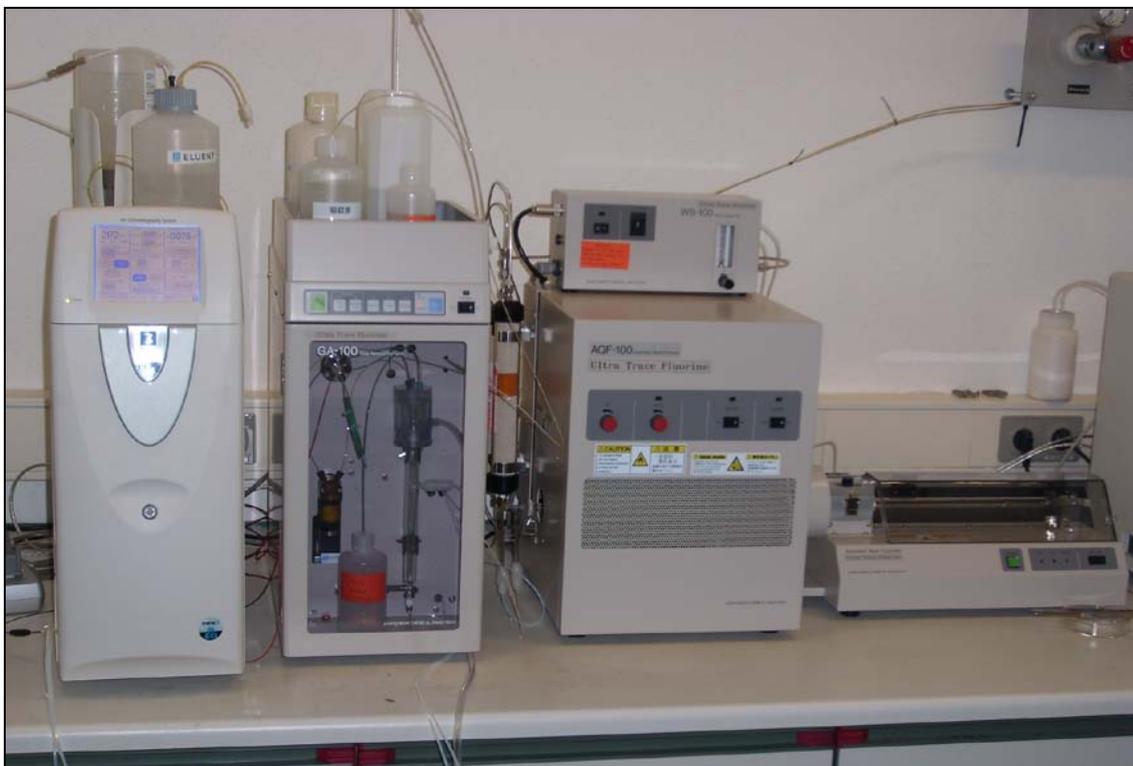


Abb. 2: CIC-System im Labor

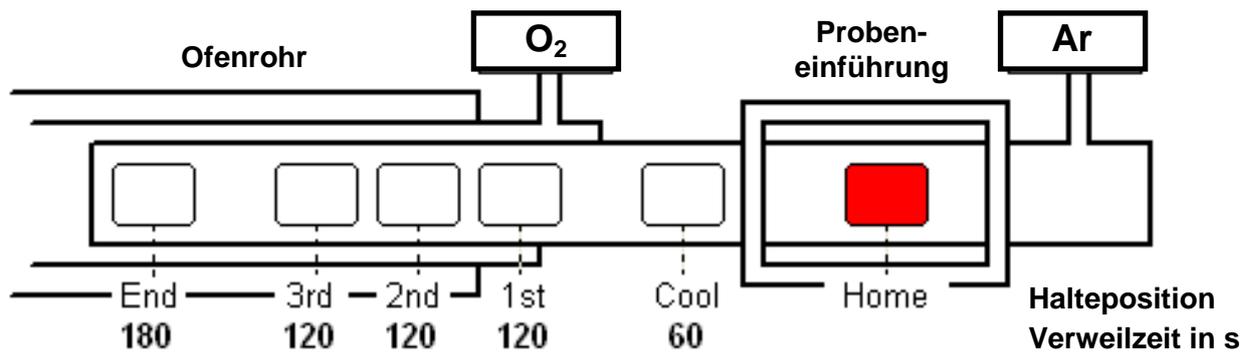


Abb. 3: Schematische Aufsicht auf die verschiedenen Haltepositionen des Probenschiffchens bei der Probeneinführung in das Verbrennungsrohr (Verbrennungsprogramm). Die Programmierung von individuellen Vorschubwerten und Verweilzeiten (Positionen Home und Cool sind fest, die Positionen 1st, 2nd, 3rd können über die Vorschubwerte definiert werden) ermöglicht die Optimierung von Trocknungs- und Verbrennungsprozess der Probe (Quelle: al-envirosciences, modifiziert).

In Tabelle 2 sind die Messbedingungen für die CIC-Analyse zusammengestellt. Die Analyse von wässrigen Lösungen und von Feststoffen, z. B. Festphasen für die Extraktion von Wasserproben, unterscheidet sich vor allem im sog. Verbrennungsprogramm, insbesondere auch in der Art und Weise der Probenezuführung in den Ofen.

Tab. 2: Experimentelle Bedingungen für die CIC-Analyse

| Verbrennung | Verbrennungseinheit AQF-100, Fa. Mitsubishi Chemical Analytech* | |
|---|--|---|
| Schiffchen | Quarzglas (SiO ₂): 3,7 x 1,0 x 0,7 cm (L x B x H) | Keramik (95 % Al ₂ O ₃ , 3 % SiO ₂ , 2 % MgO) 4,0 x 1,0 x 0,7 cm (L x B x H) |
| Probenart und -menge (Volumen / Masse) | Wässrige Proben, 100 µL | Adsorbentmaterialien, 50-100 mg |
| Ofentemperatur (Einlass / Auslass) | 900°C / 900°C | 950°C / 1000°C |
| Trägergas (Ar) und Verbrennungsgas (O ₂): Innenrohr: Ar-Strom bis zur Erreichung der Verbrennungsposition „End“ bzw. O ₂ nach Erreichen der Verbrennungsposition Außenrohr: | 100 mL/min Ar / O ₂ (Innenrohr) 200 mL/min O ₂ (Außenrohr) | 150 mL/min Ar / O ₂ (Innenrohr) 300 mL/min O ₂ (Außenrohr) |
| Wasserversorgung | Water Supply WS-100, 100 µL/min Reinstwasser | Water Supply WS-100, 100 µL/min Reinstwasser |
| Trägergas für WS-100 | 150 mL/min Argon | 100 mL/min Argon |
| Geschwindigkeit der Probenzuführung, Zeitgesteuerte Probeneinführung in das Verbrennungsrohr (Verbrennungsprogramm) | 20 mm/s | 10 mm/s |
| | | |
| Absorption | Absorptionseinheit GA-100, Fa. Mitsubishi Chemical Analytech* | |
| Absorptionslösung | Reinstwasser + 0,5 mg/L Phosphat (Certipur, Merck: wässrige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung) | |
| Volumen der Absorptionslösung | 3,5 mL | |
| Absorptionszeit (zusätzliche Wartezeit nach dem eigentlichen Verbrennungsvorgang, Schiffchen in Ausgangsposition „Home“) | 1 min | |
| | | |
| Ionenchromatographie | ICS 2100, Fa. Dionex, Idstein (jetzt Thermo Fisher Scientific) | |
| Detektor | Leitfähigkeitsdetektor mit elektrochemischer Suppression | |
| Injektionsvolumen | 1 mL | |
| Trennsäule | Ion Pac AS 20 (2 mm i.d.) mit Vorsäule Ion Pac AG 20 | |
| Säulenofentemperatur | 30°C | |
| Flussrate | 0,25 mL/min | |
| Gradientenelution | Kaliumhydroxid-Lösung Halten für 5 min bei 2 mmol/L Erhöhung in 7 min auf 40 mmol/L Halten für 4 min bei 40 mmol/L Erniedrigung in 1 min 2 mmol/L Halten für 8 min 2 mmol/L | |

*Vertrieb in Deutschland durch Fa. a1-envirosciences GmbH, Düsseldorf

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 Optimierung der Bedingungen für die Verwendung eines internen Standards zur Volumenkorrektur in der Absorptionslösung

Anfangs traten unerwartete Schwierigkeiten bei der Verwendung von 50 µg/L Orthophosphat (aus Kaliumdihydrogenphosphat) als internem Standard (IS) zur Volumenkorrektur der Absorptionslösung auf. Der Ersatz von Phosphat durch 20 µg/L Oxalat lieferte ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse (Abb. 4). Die relative Standardabweichungen der Fläche des IS vom Mittelwert betrug bei der reinen IC-Bestimmung aus der Absorptionslösung 15 % für Phosphat (n = 45) und 51 % für Oxalat (n = 29). Über das CIC-Verfahren, also einschließlich der Hydropyrolyse, resultierten Standardabweichungen von 30 % für Phosphat (n = 126) bzw. 49 % für Oxalat (n = 62). Diese Schwierigkeiten konnten jedoch durch Erhöhung der Phosphatkonzentration auf 500 µg/L gelöst werden (Abb. 5), wobei sich die Standardabweichungen auf 2 % (n = 41) für die alleinige IC-Bestimmung und 4 % (n = 170) über das CIC-Verfahren verringerten. Eine noch höhere Phosphatkonzentration von 2 mg/L wurde ebenfalls getestet, führte jedoch unter den gewählten Bedingungen (1 mL Injektionsvolumen) zu einem nicht mehr auswertbar hohen Phosphatsignal.

Die Umstellung von 50 µg/L auf 500 µg/L Phosphat zeigte, dass die Phosphat-Konzentration zu Beginn der Arbeiten zu niedrig gewählt wurde, sodass im Verlauf der einzelnen Messserien vergleichsweise große Drifts in der gemessenen Phosphatkonzentration beobachtet wurden. Insbesondere beim CIC-Verfahren nahmen die Messsignale des IS im Verlauf der einzelnen Messserien systematisch zu. Der genaue Grund für diese Zunahme ist nicht bekannt. Eventuell könnte es sich um Memory-Effekte durch Adsorption/Desorption von Phosphat Spuren im Messsystem handeln. Durch Erhöhung der Phosphatkonzentration wurden solche Drifts für praktische Zwecke unbedeutend.

Um sicher zu stellen, dass Phosphat oder sonstige phosphorhaltige Verbindungen in realen Proben, die im CIC-System zu Phosphat oxidiert werden können, die vorgegebene IS-Konzentration in der Absorptionslösung nicht signifikant beeinflussen, wurden 100 µL wässriger Lösungen (1, 5 und 10 mg/L, berechnet als PO_4^{3-}) von Kaliumdihydrogenphosphat sowie von β -Glycerophosphat, Dinatriumsalz (als Modellsubstanz für Gesamtphosphat), analysiert. Bei der höchsten getesteten Konzentration von 10 mg/L PO_4^{3-} wäre bei einem vollständigen Transfer in die Absorptionslösung eine Signalerhöhung für den IS von 57 % zu erwarten gewesen. Tatsächlich lagen die beobachteten Zunahmen unter 3 %, und eine systematische Abhängigkeit von der Phosphatkonzentration in der Probe war in diesem Konzentrationsbereich nicht erkennbar.

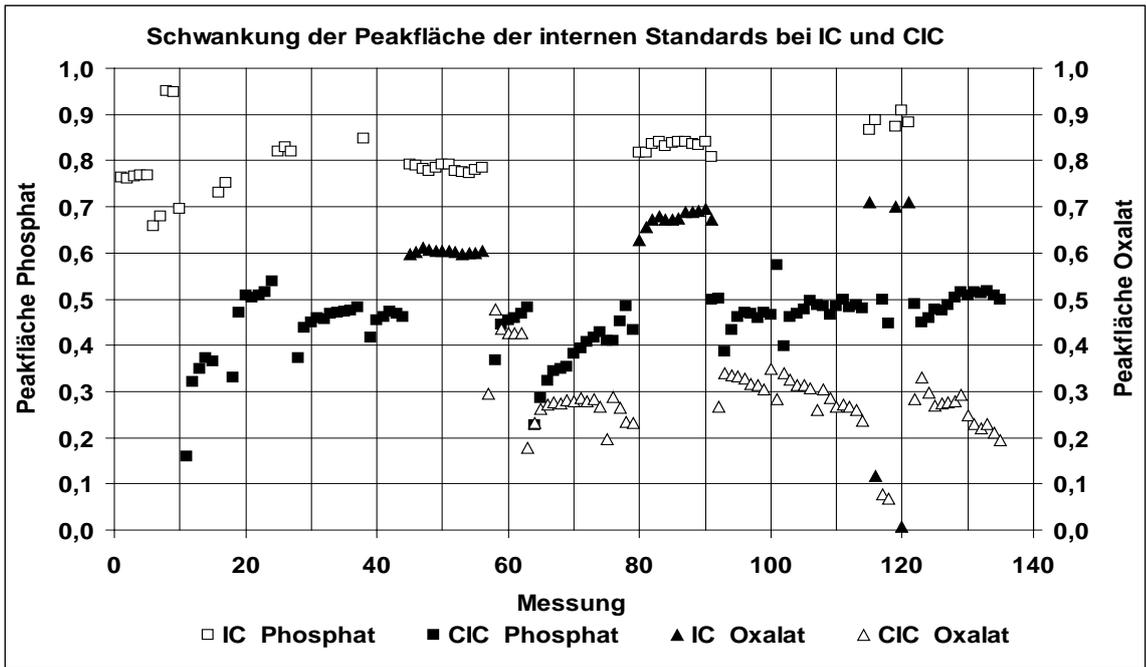


Abb. 4: Instabilität der Peakfläche ($\mu\text{S} \times \text{min}$) der getesteten internen Standards Orthophosphat ($50 \mu\text{g/L}$) bzw. Oxalat ($20 \mu\text{g/L}$) bei Verwendung dieser zu geringen Konzentrationen in der Absorptionslösung.

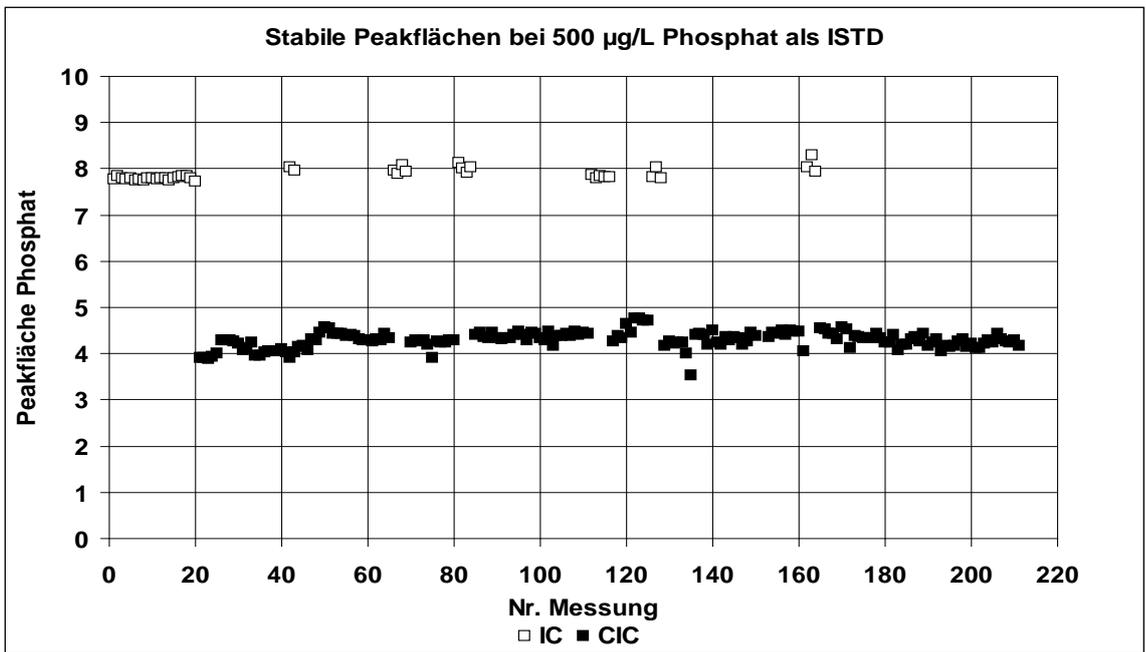


Abb. 5: Verbesserte Stabilität der Peakfläche ($\mu\text{S} \times \text{min}$) des für die Volumenkorrektur der Absorptionslösung verwendeten internen Standards Orthophosphat nach Erhöhung der Ausgangskonzentration in der Absorptionslösung auf $0,5 \text{ mg/L}$. Der Quotient aus der Peakfläche bei reiner F-Bestimmung mittels IC (leere Quadrate) und bei CIC (volle Quadrate) ergibt den Verdünnungsfaktor der Probe (etwa Faktor 2) durch den Wassereintrag in die Absorptionslösung während der Verbrennung.

4.2 Systemblindwert

Die realisierbaren Laborblindwerte lagen in einem für den geplanten Anwendungsbereich, d.h. für die Analyse von Abwasserproben, in einem akzeptablen Bereich. Dies ist auf mehrere positive Umstände zurückzuführen:

- Das eingesetzte CIC-System wurde bereits in der Ausführung „Ultra Trace Fluorine“ gegen Aufpreis auf das konventionelle CIC-System bezogen. Diese spezielle Ausführung zeichnet sich durch den Austausch fluorpolymerhaltiger und damit fluorhaltiger Gerätebauteile, die in Berührung mit der Probe kommen, gegen andere Materialien (Keramik, PEEK, Stahl) aus.
- Die Gasversorgung mit den Reinstgasen Argon und Sauerstoff erfolgte über eine zentrale Gasversorgung. Die Entnahmeventile hierfür wurden in fluorfreier Ausführung installiert.
- Bei den eingesetzten Gasen Argon und Sauerstoff handelte es sich um die Qualitäten Ar (5.0) und medizinischen Sauerstoff (4.8). Um den für die Geräteabnahme zu gewährleistenden Systemblindwert (Leerverbrennung mit Quarzglasschiffchen, anschließende Absorption der Verbrennungsgase in Reinstwasser und nachfolgende Ionenchromatographie) von maximal 3 ng zu erreichen, forderte der Hersteller der Verbrennungseinheit entsprechend den Literaturangaben von Miyake et al. ursprünglich Gase folgender Reinheit: Ar: 99,9999 %, O₂: 99,9995 %. Auch mit den o. g. Gasen geringerer Reinheit wurde der ursprüngliche Systemblindwert von 3 ng Fluorid sicher eingehalten. Bei regelmäßiger Benutzung des Geräts lag der Systemblindwert sowohl bei einer Leerverbrennung mit einem Quarzglasschiffchen als auch bei der Analyse von 100 µL Reinstwasser als Probe bei etwa 1 ng Fluorid. Der Systemblindwert entspricht damit in der Größenordnung dem in der Arbeit von Miyake et al. (Miyake et al. 2007b) angegebenen Systemblindwert von 0.6 ng Fluorid. Beim Einsatz der Keramikschieffchen betrug der Blindwert etwa 4 ng Fluorid. Allerdings waren die Keramikschieffchen deutlich preiswerter in der Anschaffung (Stückpreise (brutto): 52,- € (Quarzglasschieffchen), 2,70 € (Keramikschieffchen)), was sich sicherlich günstig auf eine spätere Verbreitung des Verfahrens auswirkt. Außerdem ist das Volumen der Keramikschieffchen etwas größer als das der Quarzglasschieffchen, sodass sie eine Menge von z. B. 100 mg Aktivkohle problemlos aufnehmen können.
- Bei der Absorption des bei der Probenverbrennung gebildeten Fluorwasserstoffs wurde anstelle der bei der früheren Normungsarbeit zur AOF-Analytik eingesetzten Citratpufferlösung nur Reinstwasser (pH 6,5) eingesetzt. Damit wird eine weitere Quelle für mögliche Blindwerte vermieden. Da bei den durchgeführten Versuchen mit aufgestockten Proben kein negativer Einfluss auf die F-Wiederfindung aus Modellsubstanzen beobachtet werden konnte, wurde diese Vorgehensweise beibehalten.
- Die anfangs bei der Methodenentwicklung sowie bei der Analyse wässriger Proben eingesetzten Quarzglasschieffchen werden vor der Verwendung gereinigt, indem sie eine Nacht lang in konz. Salzsäure p.a. eingelegt, danach kurz vor der Benutzung mit Reinstwasser abgespült und ca. 30 min bei 105°C im Trockenschrank getrocknet werden. Die letztlich für das Gesamtverfahren verwendeten Keramikschieffchen wurden vor der Benutzung eine Nacht bei 900°C im Muffelofen ausgeglüht.

- Sauberes Arbeiten, z. B. Handhabung der Schiffchen mit einer sauberen Pinzette, etc. ist eine wichtige Voraussetzung um die notwendigen, niedrigen Blindwerte zu erzielen. Daher sind für die Durchführung des Verfahrens unbedingt entsprechend geschulte Fachleute einzusetzen.

Der geringe Systemblindwert reicht aus, um den Organofluorgehalt höher belasteter Abwässer nach einer vorgeschalteten Probenextraktion mit einem ausreichend großen Anreicherungsfaktor von ca. 100-1000 zu analysieren.

Wegen des zufriedenstellenden Ergebnisses bezüglich des erreichten Systemblindwerts von 1 ng Fluorid wurde keine weitere Optimierung hierzu durchgeführt. Auch wenn Miyake et al. (Miyake et al. 2007b) den in ihrem Labor erreichbaren Systemblindwert mit 0,6 ng Fluorid geringfügig niedriger angeben, wurden keine weiteren Anstrengungen unternommen, den Systemblindwert beispielsweise durch eine zusätzliche Gasreinigung mit Aktivkohle oder durch den Ersatz der verwendeten Gase durch hochreine Gase noch weiter zu reduzieren. Insbesondere spricht gegen die generelle Verwendung dieser hochreinen und damit sehr teuren Gase, dass dadurch die spätere Verbreitung der erarbeiteten Methode behindert werden könnte.

4.3 Fluorid-Detektion mittels Ionenchromatographie (IC)

Die Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) der Fluoridbestimmung mittels IC wurde nach DIN 32645 (VB = 99 %) aus der Reststreuung der Kalibriergeraden im unteren Arbeitsbereich zwischen 0,1 und 1 µg/L mittels Fluorid-Standardlösungen in Reinstwasser und mit einem Injektionsvolumen von 1 mL sowie mit 0,5 mg/L Phosphat als IS bestimmt (Abb. 6). Die Nachweisgrenze betrug etwa 0,05 µg/L (exakt: 0,047 µg/L) und die Bestimmungsgrenze ca. 0,15 µg/L (exakt 0,154 µg/L). Dies entspricht 0,05 bzw. 0,15 ng F absolut auf der Säule. Die Bestimmungsgrenze der IC-Bestimmung liegt damit etwa um den Faktor 2 unter dem derzeitigen Systemblindwert bei der Analyse von Reinstwasser (Systemblindwert = 1 ng F bzw. ca. 0,3 ng F auf der Säule (siehe 4.2).

Beispiele für die ionenchromatographische Fluoridbestimmung finden sich in den Anhängen A1 und A2.

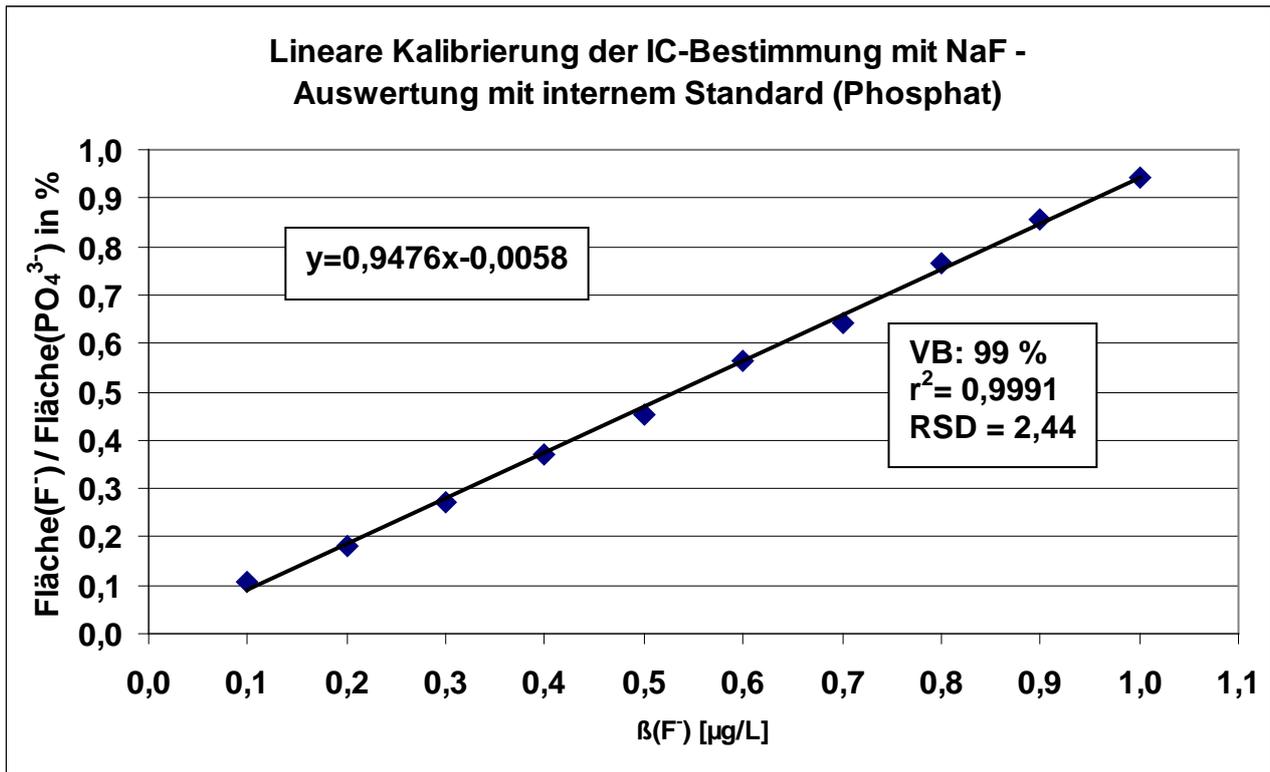


Abb. 6: Kalibrierfunktion von Fluorid bei der IC-Bestimmung

4.4 Fluor-Wiederfindung bei der anreicherungs-freien CIC-Analyse von Modellsubstanzen

Die Fluor-Wiederfindungen bei der direkten CIC-Analyse aus verschiedenen Wassermatrices wurden mittels Natriumfluorid sowie mit sieben organischen Fluorverbindungen (Tab. 3) als Modellsubstanzen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefasst.

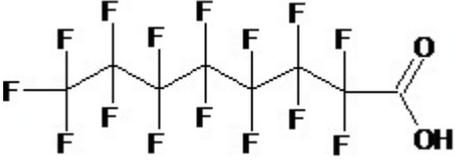
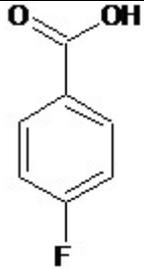
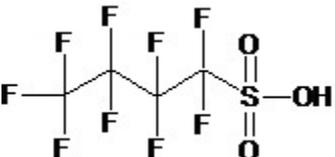
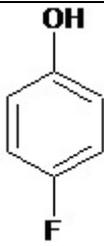
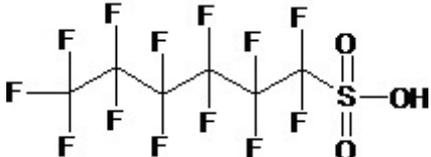
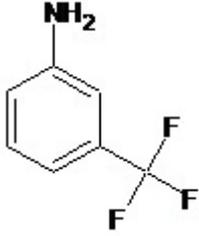
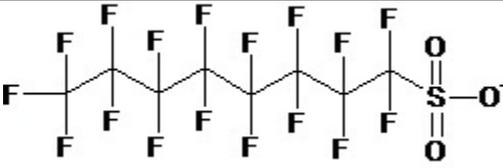
Die Wiederfindungen des anorganischen Fluorids wurden mit Natriumfluoridlösungen in vier verschiedenen Wassermatrices (Reinstwasser, Trinkwasser, Oberflächenwasser und Kläranlagenablauf einer kommunalen Kläranlage) auf dem Konzentrationsniveau 300 $\mu\text{g/L}$ Fluorid geprüft. Dafür, dass es sich bei dem zur Dotierung verwendeten Salz um das nicht flüchtige Natriumfluorid handelt, sind die ermittelten Wiederfindungen mit Werten zwischen 80 und 94 % aus allen drei Matrices sehr gut. Dieses Ergebnis zeigt auch, dass keine größeren Verluste des gebildeten Fluorwasserstoffs durch Reaktion mit den Glasteilen der Apparatur, z. B. im Verbrennungsrohr auftreten.

Des Weiteren wurden die Wiederfindungen von sieben Modellverbindungen bei der CIC-Analyse aus Reinstwasser und aus einem kommunalen Kläranlagenablauf ermittelt. Bei den Modellverbindungen handelt es sich um vier verschiedene PFC (Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)) sowie drei aromatische Fluorverbindungen (4-Fluorbenzoesäure, 4-Fluorphenol und 3-Aminobenzotrifluorid), die nicht zur Stoffklasse der PFC gehören.

Die Wiederfindungsversuche mit den organischen Verbindungen wurden ebenfalls auf dem Konzentrationsniveau von 300 $\mu\text{g/L}$ F durchgeführt. Die Wiederfindungen von PFOA und PFBS

wurden zusätzlich bei 100 µg/L F ermittelt. Mit Ausnahme von Aminobenzotrifluorid (WFR = 70 ± 7 %) resultierten bei 300 µg/L F Wiederfindungen zwischen 82 % und 96 %, was als sehr gut bezeichnet werden kann. Gute bis sehr gute Wiederfindungen zwischen 75 % und 94 % wurden für PFOA und PFBS auch auf dem Konzentrationsniveau 100 µg/L F erreicht.

Tab. 3: Strukturen der Modellsubstanzen, für die die Wiederfindungen bei der direkten CIC-Analyse bestimmt wurden

| PFC | Aromatische Fluorverbindungen |
|---|---|
|  <p>Perfluoroktansäure (PFOA)</p> |  <p>4-Fluorbenzoesäure</p> |
|  <p>Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)</p> |  <p>4-Fluorphenol</p> |
|  <p>Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)</p> |  <p>3-Aminobenzotrifluorid</p> |
|  <p>Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)</p> | |

Tab. 4: Wiederfindungen von anorganischem Fluorid und von sieben organischen Modellsubstanzen bei der direkten CIC-Analyse aus verschiedenen Wassermatrizes; Sollwert der Fluorkonzentration jeweils 300 µg/L

| Modellsubstanz | Matrix | Wiederfindungsrate in % Mittelwert ± Standardabweichung (n = 5) bei 300 µg/L F (sofern nichts anderes angeben) |
|------------------------|-------------------|---|
| NaF | Reinstwasser | 80 ± 2 |
| | Trinkwasser | 94 ± 2 |
| | Oberflächenwasser | 86 ± 10 |
| | Kläranlagenablauf | 96 (n=1) 98 (n=1, 30 µg/L F) |
| PFOA | Reinstwasser | 88 ± 2 75 ± 1 (100 µg/L F) |
| | Kläranlagenablauf | 97 ± 5 88 ± 2 (100 µg/L F) |
| PFBS | Reinstwasser | 94 ± 2 94 ± 1 (100 µg/L F) |
| | Kläranlagenablauf | 97 ± 3 92 ± 4 (100 µg/L F) |
| PFHxS | Reinstwasser | 96 ± 1 |
| | Kläranlagenablauf | 99 ± 3 |
| PFOS | Reinstwasser | 82 ± 3 |
| | Kläranlagenablauf | 73 ± 4 |
| 4-Fluorobenzoessäure | Reinstwasser | 101 ± 1 |
| | Kläranlagenablauf | 95 ± 1 |
| 4-Fluorophenol | Reinstwasser | 85 ± 3 |
| | Kläranlagenablauf | 94 ± 5 |
| 3-Aminobenzotrifluorid | Reinstwasser | 70 ± 7 |
| | Kläranlagenablauf | 90 ± 4 |

4.5 Entwicklung eines Extraktionsverfahrens für die Anreicherung und Abtrennung von Organofluorverbindungen aus Wasser

4.5.1 Auswahl eines geeigneten Adsorbens

Die Vorauswahl der Adsorbentien erfolgte im Wesentlichen anhand dreier Kriterien:

- Möglichst niedriger Fluorgehalt
- Verbrennungsprodukte dürfen die IC-Analyse nicht stören
- Nach Möglichkeit sollte das Adsorbens kommerziell erhältlich sein

Die Höhe des Fluorgehaltes des für die Anreicherung von Organofluorverbindungen verwendeten Adsorbens bestimmt entscheidend die Höhe des Gesamtblindwerts und damit die Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Außerdem dürfen durch die bei der Verbrennung entstehenden Produkte keine Störungen bei der IC-Analyse auftreten. Zu diesen möglichen Störungen gehören vor allem Interferenzen mit den Substanzpeaks des Analyten Fluorid und des IS Phosphat. Z.B. können hohe Schwefelgehalte in den Adsorbentien entsprechend hohe Sulfatkonzentrationen in der Adsorptionslösung zur Folge haben, die dann zu einer Überlagerung des massiven Sulfatsignals mit dem Signal des IS führen können. Außerdem sollte sich die Zusammensetzung der Adsorptionslösung nicht in der Art verändern, dass verbreiterte oder unsymmetrische Peaks für Fluorid und IS resultieren.

Es wurde daher eine Reihe von verschiedenen Polymermaterialien und Aktivkohlen als mögliche Adsorbentien für die weitere Methodenentwicklung getestet. Zu diesem Zweck wurden jeweils 50 mg der Materialien ohne vorherige Beladung mit realen Proben mittels CIC analysiert. In Tab. 5 sind die getesteten Materialien zusammen mit den gemessenen Blindwerten, die diese Adsorbentien zum Gesamtblindwert beitragen, aufgeführt.

Es zeigte sich, dass einzelne fertig konditionierte Kartuschen des schwach basischen Ionenaustauschers auf Polymerbasis z. T. deutlich unterschiedliche Füllmengen an Adsorbens aufwiesen, was sich negativ auf die Reproduzierbarkeit des Gesamtverfahrens auswirkt. Daher und wegen der möglicherweise späteren Erweiterung der Methode auf andere Halogene (X = Cl, Br, I) oder Schwefel wurden vor allem verschiedene Aktivkohlen auf ihren Fluorgehalt untersucht.

Aktivkohlen aus natürlichen Rohstoffen oder solche nicht genauer spezifizierter Herkunft wiesen recht hohe Fluorgehalte auf. Erwartungsgemäß zeichneten sich die synthetischen Materialien (das Polymer Strata X-AW, Zuckeraktivkohle, synthetische Aktivkohle aus Verkokung von Polymeren) durch niedrige Fluorgehalte aus, die ein bis zwei Größenordnungen unter den der anderen Aktivkohlen lagen. Je nach Material traten teilweise Störungen bei der IC-Bestimmung, wie eine Verbreiterung des Fluorid-Peaks oder eine Überlagerung des Phosphat-Peaks durch einen großen Sulfatpeak auf. Auch die Menge an Verbrennungsrückstand unterschied sich von Material zu Material teilweise sehr stark (s. Tab. 5).

Von allen getesteten Materialien besaß die aus einem Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer hergestellte Aktivkohle Ujotit AK-200-1200 der Fa. Dr. Felgenträger & Co. Öko.-chem. u. Pharma GmbH die besten Eigenschaften. Diese Kohle besitzt einen niedrigen Fluorgehalt, zeigt keine Störungen bei der IC-Bestimmung von Fluorid und Phosphat (Abb. 7) und ist durch folgende

physikalisch-chemischen Eigenschaften charakterisiert: Korngröße: d_{10} : 237 μm , d_{50} : 333 μm , d_{90} : 466 μm , Trocknungsverlust: 2,38 %, Schüttgewicht: 0,37 g/cm^3 , spezifische Oberfläche (BET): 1156 m^2/g .

Mit der Aktivkohle Ujotit AK-200-1200 wurden weitere Versuche zur Stabilität des Fluorgehalts bei Lagerung durchgeführt (Abb. 8). Dazu wurde zunächst eine Teilprobe von 50 mg Ujotit AK-200-1200 direkt nach dem Öffnen der Packung (50 mL PE-Röhrchen mit Schraubverschluss, mit Parafilm abgedichtet) analysiert. Vor der Verbrennung wurde die Kohleprobe mit 100 μL Reinstwasser im Keramikschißchen angefeuchtet um einen Austrag der trockenen Kohle im Gastrom zu verhindern. Teile der verbleibenden Kohle wurden 5 bzw. 30 Tage im Labor gelagert. Der restliche Aktivkohlevorrat von ca. 800 mg wurde im PE-Röhrchen verschlossen aufbewahrt. Wie man aus Abb. 8 erkennen kann, nahm der Fluor-Blindwert mit zunehmender Lagerungsdauer zu. Die Zunahme des Fluorgehalts mit der Lagerungsdauer war allerdings reversibel, da nach Ausheizen der gelagerten Kohleprobe über Nacht bei 105°C im Trockenschrank ein nur wenig gegenüber dem Ausgangswert erhöhter Fluorblindwert gemessen wurde. Vorsorglich wurde daher der Aktivkohlevorrat in einem Exsikkator gelagert. Bei späteren Messserien mit Modellproben und realen Proben wurden ähnlich hohe Blindwerte wie nach längerer Lagerung der Kohle im Labor nicht beobachtet.

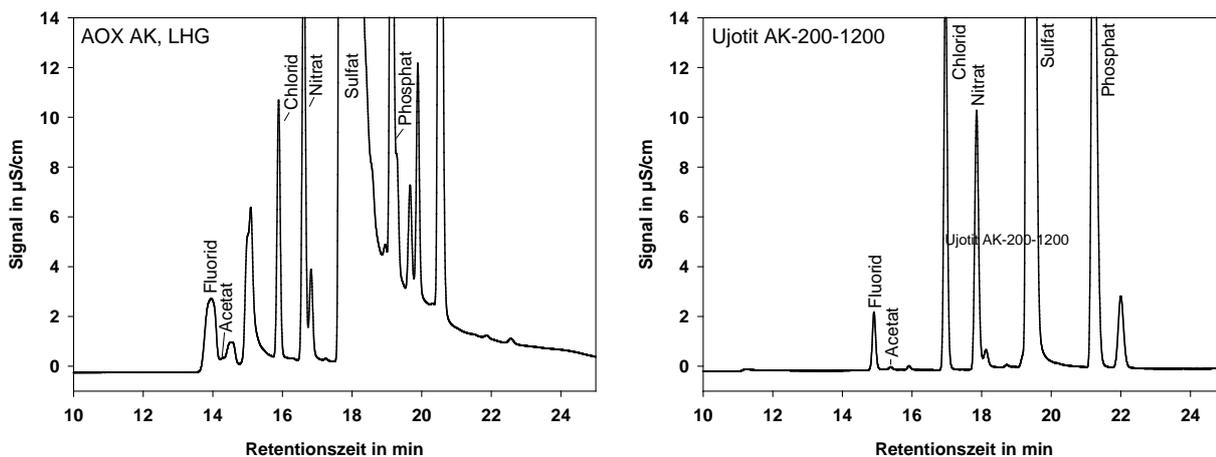


Abb. 7: Vergleich der Ionenchromatogramme der Adsorberlösungen nach Verbrennung von je 50 mg Aktivkohle AOX AK (LHG) (links) und Ujotit AK-200-1200 (rechts) in einem Keramikschißchen

Tab. 5: Blindwerte für jeweils 50 mg der getesteten Adsorbentien für die Extraktion von Organofluorverbindungen; Werte oberhalb des Kalibrierbereichs der IC-Bestimmung sind in Klammern dargestellt

| Adsorbens (Kurzbezeichnung) | Proben- zuführungs- programm | Blindwert (Mittelwert) ± Standard- Abweichung (in ng F, n = 2) | Blindwert (Mittelwert) ± Standard-abweichung (in ng F, n = 2), abzügl. System- blindwert | Beobachtung |
|--|------------------------------------|--|--|---|
| Strata X-AW (Phenomenex, schwach basischer Anionenaustauscher) | A | 24 ± 5 | 19 ± 5 | Sehr geringer Verbrennungsrückstand |
| AOX AK (LHG, Aktivkohle zur Schüttelmethode (Art.-Nr. PPTRE0049) | B | (75)* ± 3 | (73)* ± 3 | Peakverbreiterung des Fluorid-Peaks, keine Basislinientrennung für Phosphat-Peak |
| AK zur Analyse (Merck, 102186 Aktivkohle zur Analyse) | B | (466) ± 3 | (461) ± 3 | Geringer Verbrennungsrückstand |
| CC 8x30 (Donau Carbon, Aktivkohle aus Kokosnussschale) | B | (197) ± 2 | (191) ± 2 | Geringer Verbrennung |
| Steinkohle (Donau Carbon, 30N Hydraffin XC30) | B | (281)* ± 19 | (278)* ± 19 | Peakverbreiterung des Fluorid-Peaks, keine Basislinientrennung für Phosphat-Peak, Verbrennungsrückstand |
| Aktivkohle p.a., Pulver (Roth) | B | (306)* ± 16 | (309)* ± 16 | Geringer Verbrennungsrückstand |
| Zuckeraktivkohle (Eigenherstellung TZW) für die AOS-Analytik | B | 21 ± 1 | 16 ± 1 | Rückstandsfreie Verbrennung |
| Saratech 100562 (Blücher, Aktivkohle aus Verkokung eines Polymers) | C | 7* ± 1 | 4* ± 1 | Peakverbreiterung des Fluorid-Peaks, keine Basislinientrennung für Phosphat-Peak, Veraschungsrückstand |
| Saratech 100055 (Blücher, Aktivkohle aus Verkokung eines Polymers) | C | 7* ± 2 | 4* ± 2 | Peakverbreiterung des Fluorid-Peaks, keine Basislinientrennung für Phosphat-Peak, Veraschungsrückstand |
| Ujotit AK-200-1200 (Dr. Felgenträger & Co. KG, Aktivkohle aus Verkokung eines Polymers) | C | 20 ± 1 | 14 ± 1 | Sehr geringer Verbrennungsrückstand |

* Wegen Störung des Phosphat-Signals Auswertung ohne internen Standard

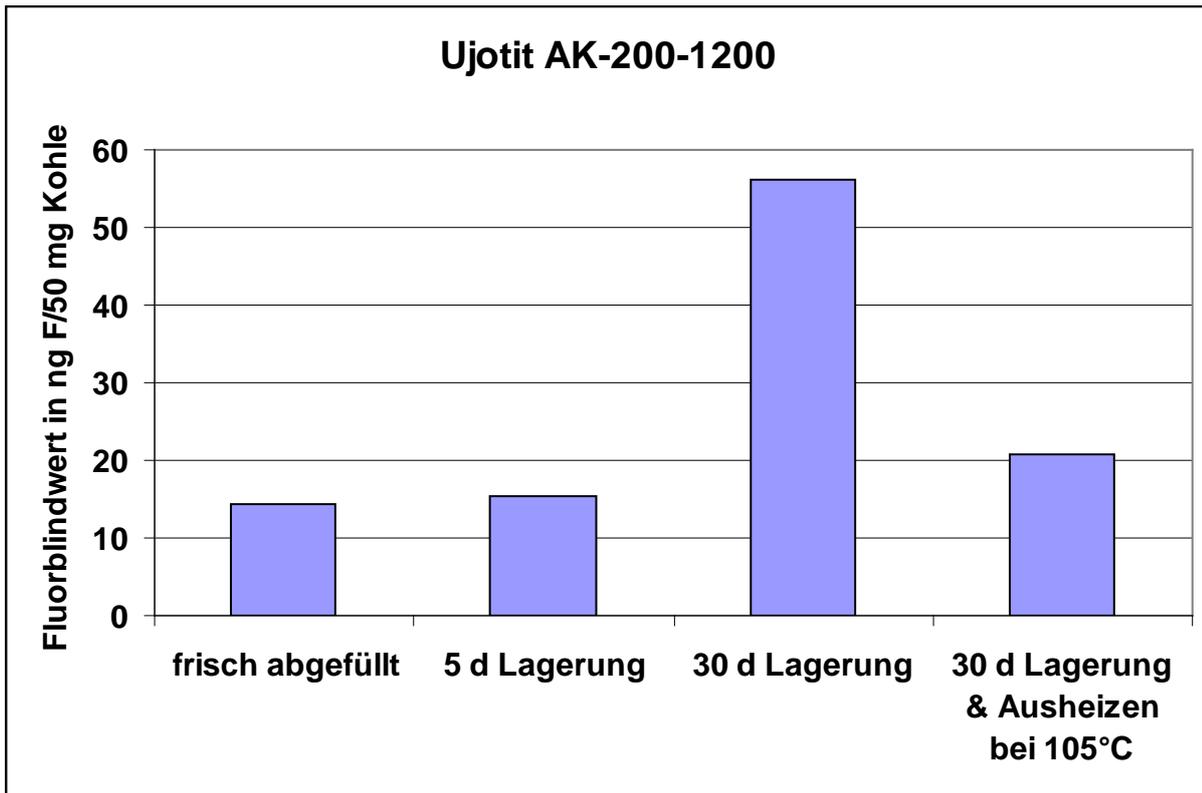


Abb. 8: Fluorblindwert in ng/50 mg Kohle bei der CIC-Analyse von unterschiedlich gelagerten/behandelten Kohleproben

4.5.2 Schüttelmethode vs. Säulenmethode

Mit der kommerziell erhältlichen Aktivkohle Ujotit AK-200-1200 wurde eine Reihe von Versuchen zur Festlegung geeigneter Bedingungen für die Extraktion von organischen Fluorverbindungen durchgeführt.

Um entscheiden zu können, ob in Analogie zur Bestimmung des AOX, eher die sog. Schüttelmethode oder die Säulenmethode von Vorteil ist, wurden die Fluorblindwerte vergleichend bei der Durchführung der Schüttelmethode und der Säulenmethode bestimmt.

In vier Parallelversuchen wurden jeweils 50 mg Aktivkohle mit 100 mL Reinstwasser eine Nacht in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben bei 180 rpm geschüttelt und anschließend in einer Membranfiltrationseinrichtung aus Stahl über ein Polycarbonatfilter (Isopore, Ø 25 mm, 0,4 µm, Millipore) mittels Unterdruck abfiltriert. Der Blindwert des Membranfilters war gegenüber dem Blindwert bei einer Leerverbrennung mit einem Keramikschieffchen (ca. 4 ng) vernachlässigbar. Anschließend wurde die Kohle zusammen mit dem Membranfilter im CIC-System verbrannt. Der bei dieser Vorgehensweise erhaltene Blindwert betrug 309 ± 72 ng F.

Zum Vergleich wurde (ebenfalls als Vierfachbestimmung) das gleiche Volumen (100 mL) Reinstwasser mit einer Fließgeschwindigkeit von 3 mL/min über 50 mg Aktivkohle, die mit zwei PE-Fritten (Isolute, 10 µm, Biotage) in ein 6 mL PE-Röhrchen gepackt wurden, gegeben. Anschließend wurde die beladene Kohle mit Hilfe einer sog. Zahnarztsonde (hakenförmiges Zahnarztinstrument) (Abb. 9) aus dem Röhrchen in ein Keramikschieffchen überführt und mittels CIC analysiert. Bei dieser Vorgehensweise lag der Blindwert bei $19 \pm 0,5$ ng F und damit in der gleichen Größenordnung wie der Blindwert der Kohle selbst.

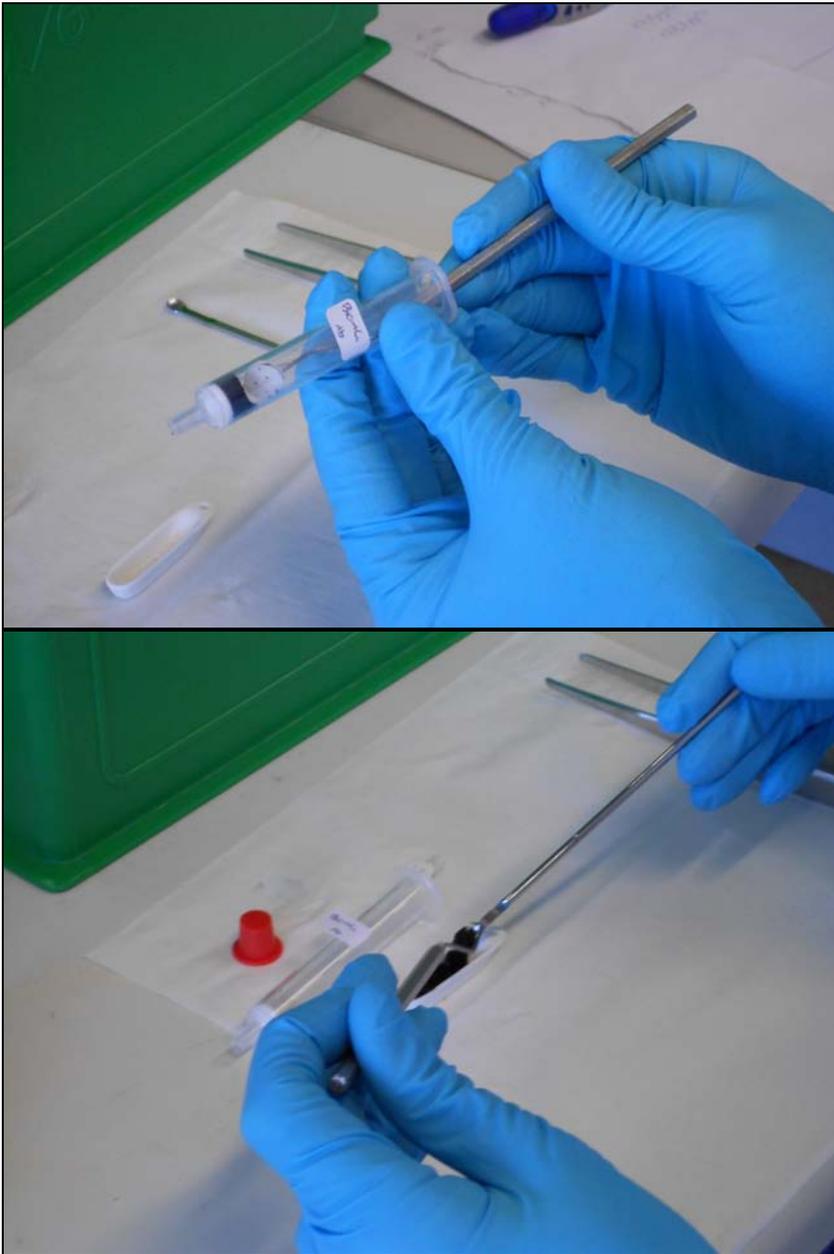


Abb. 9: Entnahme der beladenen Kohle aus der Extraktionskartusche und Überführung in ein Keramischiffchen mittels einer sog. Zahnarztsonde und eines Mikrospatels

Diese Versuche zeigten, dass die Schüttelmethode einen deutlich erhöhten Blindwert gegenüber der Säulenmethode liefert. Dies ist vermutlich am intensiveren Kontakt der Aktivkohle mit der Laborluft, insbesondere beim Filtrationsschritt zuzuschreiben. Hier könnte möglicherweise eine Druckfiltration unter Stickstoff eine Verbesserung bringen. Dies wurde allerdings nicht zuletzt wegen der weiteren Vorteile des Säulenverfahrens nicht mehr getestet. Bei der Festphasenextraktion werden Einmalmaterialien (SPE-Säulen, Säulenaufsätze zum Einfüllen der Probe) aus PE oder PP verwendet und ein zusätzlicher Filtrationsschritt wie bei der Schüttelmethode, der eine weitere potentielle Kontaminationsquelle darstellt, entfällt. Des Weiteren lässt sich die Aktivkohle bei Verwendung von SPE-Säulen etwas leichter vollständig in das Schiffchen für die Verbrennung überführen. Außerdem bietet die Verwendung von

handelsüblichen SPE-Säulen die Möglichkeit, die Probenvorbereitung zu einem späteren Zeitpunkt zu automatisieren. Im weiteren Verlauf des Vorhabens wurde daher nur noch mit der Säulenmethode gearbeitet.

4.5.3 F-Wiederfindung aus NaF bei gemeinsamer Verbrennung mit Aktivkohle

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben liegen die Wiederfindungen von Fluorid bei der direkten CIC-Analyse von 300 µg/L Fluorid aus den Matrices Reinstwasser, Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser zwischen 80 und 98 %. Vor der weiteren Methodenentwicklung wurde zunächst geprüft, ob sich die Mitverbrennung des ausgewählten Adsorbens Ujotit AK-200-1200 auf die F-Wiederfindung auswirkt. Zu diesem Zweck wurden in einem Keramikschieffchen 50 mg Aktivkohle mit 100 µL einer Lösung von 300 µg/L Fluorid in Reinstwasser befeuchtet und mittels CIC analysiert. Zum Vergleich wurden 100 µL derselben Lösung ohne Aktivkohle verbrannt. Die Ergebnisse der jeweiligen Doppelbestimmungen sind in Tab. 6 wiedergegeben. Im Rahmen der Messgenauigkeit des Versuchs wurde das Fluorid quantitativ wiedergefunden, was zeigt, dass durch die Verbrennung dieser Aktivkohle keine nennenswerten Störungen der Fluoridwiederfindung (z.B. durch die Bildung möglicherweise schwer aufschließbarer Fluoride wie CaF₂ oder Apatit) zu erwarten sind.

Tab. 6: Wiederfindung von Fluorid bei gleichzeitiger Verbrennung der Polymeraktivkohle Ujotit AK-200-1200

| Probe | 100 µL wässrige Fluorid-Lösung (Sollwert: 300 µg/L F) | 100 µL wässrige Fluorid-Lösung, (Sollwert 300 µg/L F) auf 50 mg Ujotit |
|------------|---|--|
| Messung 1 | 316 | 306 |
| Messung 2 | 326 | 323 |
| Mittel | 321 | 314 |
| Std.abw. | 4 | 7 |
| RSD in % | 1,3 | 2,3 |
| WFR | 107 | 105 |

4.5.4 Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Probenextraktion mittels SPE and Aktivkohle

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 10 gezeigt. Er besteht aus einem Vakuumsystem (Vakuumschiffchen) mit einem Nadelventil zur Einstellung des gewünschten Unterdrucks und damit der Fließgeschwindigkeit. Die einzelnen Proben (100 mL) werden in Reservoirs aus PP (60 mL, Supelco) gefüllt, die mittels Luer-Verbindung mit einer oberen 3 mL-PE-Säule und diese wiederum auf dieselbe Weise mit einer zweiten Säule des selben Typs verbunden ist. Die Gesamtmenge der verwendeten Aktivkohle beträgt 200 mg und verteilt sich auf jeweils 100 mg pro Säule, die manuell zwischen zwei PE-Glasfaserfritten (Isolute, 10 µm, Biotage) gepackt wurden. Sofern die beladenen Aktivkohleproben nicht sofort in die Verbrennungsschiffchen überführt und mittels CIC analysiert werden, können die Säulen oben und unten verschlossen und über Nacht im Exsikkator gelagert werden (mit sog. Luer Tip Caps und Column Caps (Biotage)).



Abb. 10: Versuchsaufbau zur Durchführung der Säulenmethode

4.5.5 Verdrängung des angereicherten Fluorids von der Aktivkohle mittels Nitrat

Eine der größten Herausforderungen bei der summarischen Spurenbestimmung von organisch gebundenem Fluor ist die Abtrennung anorganischer Fluorspezies, insbesondere des in natürlichen Wässern häufig in der Größenordnung von ca. 50-200 µg/L vorkommenden Fluorids. Verglichen mit diesen Fluoridkonzentrationen ist der zu erwartende Konzentrationsbereich von organisch gebundenem Fluorid im unteren µg/L-Bereich oder darunter nahezu vernachlässigbar. Daher scheidet zumindest für solche Wässer eine Differenzmessung von Gesamtfluor (direkte CIC-Analyse der Probe) und anorganischem Fluorid (Messung mittels IC oder ionenselektiver Elektrode) aus.

Es wurde deshalb geprüft, ob sich übliche Gehalte an Fluorid weitgehend genug durch Verdrängung mit Nitrat von der Aktivkohle entfernen lassen. Diese Vorgehensweise ist analog zur Vorgehensweise bei der Fluoridverdrängung nach dem Entwurf der DIN -Norm für die AOF-Bestimmung (DIN 38409-29:1996, 1996) oder der Chloridverdrängung nach der Norm für die AOX-Bestimmung (EN ISO 9562:2004 2005). Die Fluorid-Verdrängung basiert hierbei auf der Zugabe einer Natriumnitrat-Lösung zur Wasserprobe vor der Extraktion sowie einem Waschschrift mit einer Nitratlösung.

Zu diesem Zweck wurden zwei mit jeweils 50 mg Aktivkohle Ujotit AK-200-1200 gefüllte SPE-Säulchen, wie in Abb. 10 gezeigt, hintereinander gesteckt und mit einer Lösung von 200 µg/L F (aus NaF) in Reinstwasser beaufschlagt, das zuvor mit 5 mL NaNO₃-Lösung (0,2 mol/L bzw. 17 g/L NO₃) versetzt wurde. Die Aufgabegeschwindigkeit betrug 3 mL/min. Nach der Aufgabe wurde mit 10, 25 und 50 mL einer NaNO₃-Waschlösung (0,012 mol/L bzw. 1 mg/L NO₃) über beide Säulen in Reihe nachgewaschen. Das Ergebnis ist in Abb. 11 wiedergegeben. Sowohl der Restfluorgehalt auf der Aktivkohle als auch die Standardabweichung im Doppelansatz nahmen mit zunehmenden Volumen der Waschlösung ab. Bei einem Volumen von 25 und 50 mL lag der mittlere Restfluoridgehalt ≤20 ng F absolut bzw. ≤ 0,2 µg/L bezogen auf die ursprüngliche Probe.

Gleichzeitig musste jedoch gewährleistet sein, dass unter den Bedingungen der Fluoridverdrängung mit Nitrat keine nennenswerte Verdrängung typischer Zielsubstanzen aus der Stoffklasse der PFC stattfindet. Es wurden daher in weiteren Versuchen die Wiederfindungen des C₄-Sulfonates PFBS und des C₈-Sulfonats PFOA unter den beschriebenen Bedingungen ermittelt. Das Ergebnis jeweils einer Doppelbestimmung ist in Abb. 11 dargestellt. Trotz der vergleichsweise geringen Ausgangskonzentration von 3 µg/L Organofluor lagen die PFBS- und PFOA-Wiederfindungen stets zwischen etwa 80 und 100 % und waren in dem untersuchten Bereich unabhängig von dem eingesetzten Waschlösungsvolumen.

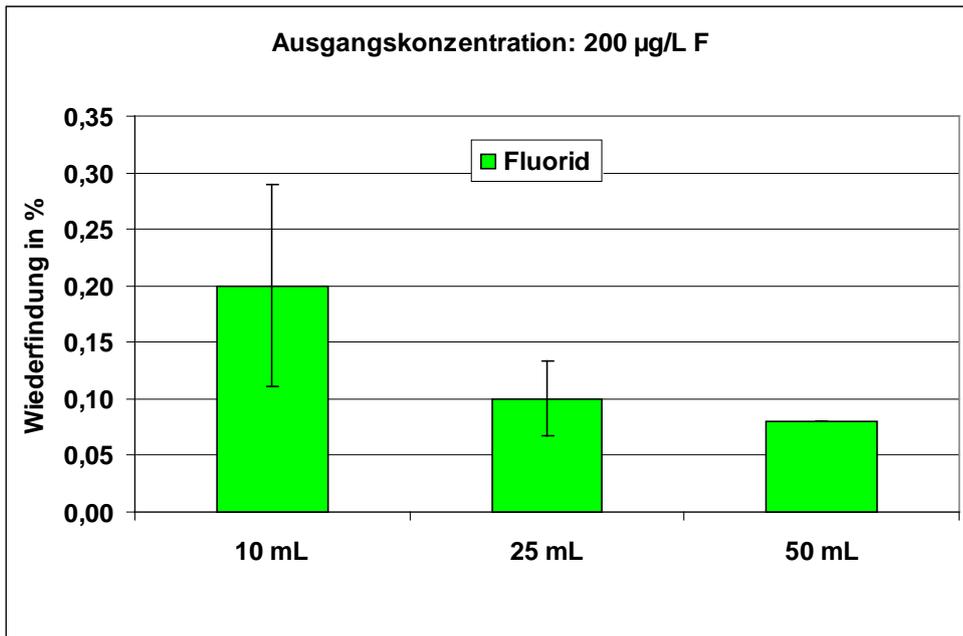


Abb. 11: F-Wiederfindung (n = 2) nach Extraktion von dotiertem Reinstwasser (Ausgangskonzentration 200 µg/L Fluorid) auf 50 mg Ujotit AK-200-1200 und Fluorid-Verdrängung durch Nitratzugabe vor der Extraktion sowie durch Nachwaschen mit 10, 25 und 50 mL Nitratwaschlösung

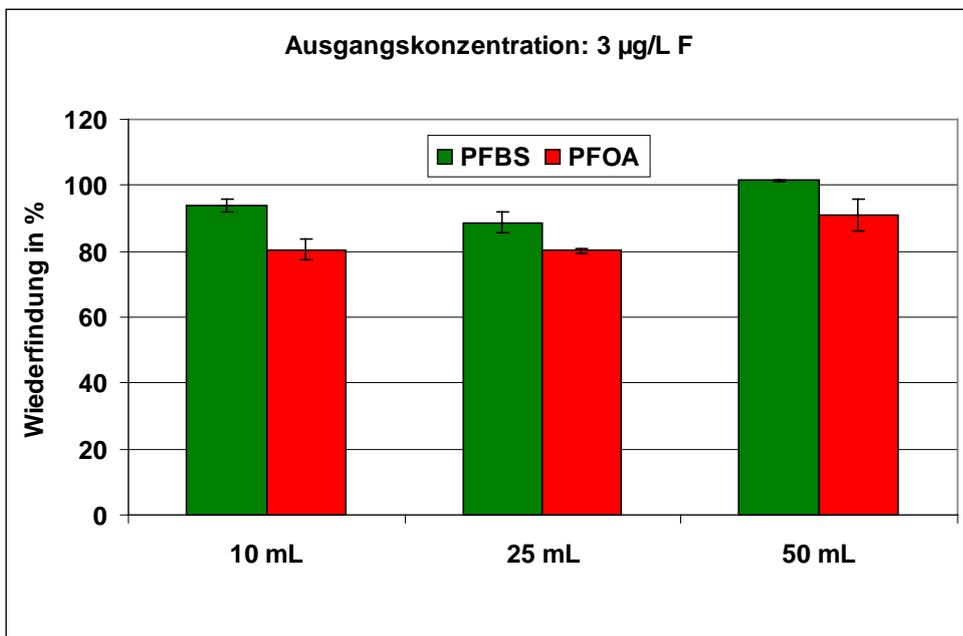


Abb. 12: F-Wiederfindung (n = 2) nach Extraktion von dotiertem Reinstwasser (Ausgangskonzentration 3 µg/L Fluorid aus PFBS bzw. PFOA) auf 50 mg Ujotit AK-200-1200 und Fluorid-Verdrängung durch Nitratzugabe vor der Extraktion sowie durch Nachwaschen mit 10, 25 und 50 mL Nitratwaschlösung

4.5.6 Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Gesamtverfahrens mittels Leerwertmethode nach DIN 32645

Nachweisgrenze (x_{NG}) und Bestimmungsgrenze (x_{BG}) des Gesamtverfahrens wurden anhand der Schnellschätzung nach der Leerwertmethode aus DIN 32645 (DIN 32645:2008-11, 2008) ermittelt. Dazu wurde der Blindwert der Analyse von 100 mL Reinstwasser in einer 10-fachen Bestimmung gemessen. Aus der Standardabweichung dieser Blindwertmessung sowie mit der Steigung der Kalibriergeraden wurden NG und BG wie folgt berechnet:

$$x_{NG} = 3 S_L/b$$

$$x_{BG} = 10 S_L/b$$

S_L ist die Standardabweichung der Wiederholmessung des Blindwerts (Summe der Verbrennung beider Anreicherungsäulen) und b ist die Steigung der Kalibriergeraden der Fluoridbestimmung.

Mit $S_L = 0,88 \%$ und $b = 0,950 \% \cdot L/\mu\text{g}$ ergeben sich folgende Werte:

Bezogen auf die Absorptionslösung

$$x_{NG} = 2,8 \mu\text{g/L}$$

$$x_{BG} = 9,3 \mu\text{g/L}$$

Bezogen auf eine Wasserprobe (Volumen: 100 mL)

$$x_{NG} = 97 \text{ ng/L bzw. gerundet } x_{NG} = 0,1 \mu\text{g/L}$$

$$x_{BG} = 324 \text{ ng/L bzw. gerundet } x_{BG} = 0,3 \mu\text{g/L}$$

Der Gesamtblindwert (System + Chemikalien einschließlich Kohle + Reinstwasser) enthält auch den Reinstwasserblindwert. Der Reinstwasserblindwert als Blindwert einer quasi unbelasteten Probe ist bei der Analyse einer realen Probe nicht im Gesamtblindwert (System + Chemikalien einschließlich Kohle) der Messung enthalten. Insofern sind die so ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen eher konservativ abgeschätzt. Außerdem kann es bei späteren Messungen von realen Proben notwendig werden, Verdünnungen der Originalproben herzustellen. Hierzu müssen in der Fortsetzung der hier beschriebenen Arbeiten noch eindeutige Kriterien erarbeitet werden (s. Ausblick).

4.5.7 Orientierende Untersuchung eines kommunalen Kläranlagenablaufs

Mit der beschriebenen, noch nicht vollständig validierten Analysenmethode (DOC-Einfluss, Kriterien für Verdünnungen) wurde orientierend der Ablauf einer kommunalen Kläranlage untersucht. Einige charakteristische Wasserqualitätsparameter sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Der in dieser Probe mit dem entwickelten Verfahren ermittelte AOF-Wert betrug $2,02 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$ ($n = 3$) und lag damit etwa um den Faktor 7 über der in ermittelten Bestimmungsgrenze (s. 4.5.6) und bei etwa 2 % der Konzentration des mittels Ionenchromatographie bestimmten Fluorids (Tab. 7) in der Probe.

Tab. 7: AOF-Wert sowie weitere ausgewählte Wasserqualitätsparameter einer Stichprobe aus einer kommunalen Kläranlage, mit der eine orientierende AOF-Bestimmung durchgeführt wurde

| Parameter | Konzentration |
|-----------------------------------|---------------|
| AOF | 2,0 µg/L |
| DOC | 13 mg/L |
| Fluorid | 116 µg/L |
| Chlorid | 121 mg/L |
| Bromid | 370 µg/L |
| Nitrat | 36,2 mg/L |
| Sulfat | 120 mg/L |
| Gesamtphosphat (unfiltriert) | 1,5 mg/L |
| Gesamtphosphat (filtrierte Probe) | 1,2 mg/L |
| Orthophosphat (mg/L) | 0,9 mg/L |

4.5.8 Wiederfindungen von organisch gebundenem Fluor aus Modellsubstanzen über das Gesamtverfahren

Um zu prüfen, ob typische Zielverbindungen aus der Klasse der PFC aus einer Abwassermatrix wiedergefunden werden können, wurden verschiedene Ansätze des in 4.5.7 charakterisierten Abwassers mit einer Mischung aus 19 PFC auf dem Konzentrationsniveau 3,7 µg/L F sowie mit jeweils 3 µg/L F aus den Einzelverbindungen PFBS, PFOS, PFBA, PFOA, 6:2-Fluortelomersulfonat (6:2-FtS, Synonym: H4PFOS) sowie TFA (Trifluoressigsäure) dotiert und die Wiederfindungen über das Gesamtverfahren ermittelt. Die Ergebnisse sind in (Tab. 8) und Abb. 12 zusammengestellt.

Trotz des – verglichen mit dem AOF-Hintergrundwert von etwa 2 µg/L F – relativ niedrigen Dotierniveaus von 3 µg/L F (bzw. 3,7 µg/L F für die PFC-Mischung) weisen die meisten der getesteten Modellsubstanzen zufriedenstellende Wiederfindungen mit Standardabweichungen (n = 3) zwischen 2 % und 18 % auf. Wie erwartet ist eine Abhängigkeit der Wiederfindung von der Länge der jeweiligen Alkylkette der einzelnen Homologen zu beobachten. Während die C₂-Verbindung Trifluoressigsäure als kleinstes und damit am schlechtesten adsorbierbares Homologes der Perfluorcarbonsäuren (PFCA) nur zu etwa 10 % wiedergefunden wird, markiert die C₄-Verbindung PFBA mit einer Wiederfindung von 56 % den Übergangsbereich zu Verbindungen mittlerer Kettenlänge wie z.B. PFOA.

Die Ursache für die etwas geringere Wiederfindung von PFOS könnte an dessen teilweisen Adsorption an Teilen der Apparatur während der Probenvorbereitung liegen. Solche Adsorptionseffekte (z. B. in Probenfläschchen) von PFOS und anderen länger-kettigen PFC, z. B. PFNA und PFDA, wurden bereits in den Arbeiten des DIN-Arbeitskreises NA 119-01-03-02-19AK beobachtet. Dort wurde festgestellt, dass ein gewisser Anteil dieser besser adsorbierbaren Substanzen vor der eigentlichen Analyse verlorengehen kann, wenn in reinen wässrigen Lösungen gearbeitet wird. Diese Beobachtung hatte z. B. zur Folge, dass beim Verdacht auf solche Adsorptionsverluste der Wasserprobe 5 % v/v Methanol zugegeben werden darf. Aus

diesem Grund müssen nach DIN 38407-42 auch die Probenextrakte der Einzelsubstanzbestimmung mindestens einen Methanolanteil von 40 % aufweisen. Ob die Zugabe von Methanol bei dem hier vorgestellten AOF-Verfahren vor der Extraktion möglich ist, sollte im Rahmen weitergehender Validierungsuntersuchungen getestet werden.

Tab. 8: Wiederfindungen von organisch gebundenem Fluor aus einem kommunalen Abwasser, das mit einer PFC-Mischung (19 Einzelsubstanzen) sowie mit verschiedenen PFC dotiert wurde; zur Erläuterung der Substanzkürzel siehe Fußnoten ²⁾ und ³⁾.

| Substanz | Zahl der C-Atome in der Alkylkette | Zahl der fluorierten C-Atome in der Alkylkette | Dotierkonzentration in µg/L F 1) | Wiederfindung ± Standardabweichung in % (n = 3) |
|----------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|---|
| TFA (PFAA) ²⁾ | 2 | 1 | 3,0 | 10 ± 2 |
| PFBA | 4 | 3 | 3,0 | 56 ± 2 |
| PFOA | 8 | 7 | 3,0 | 96 ± 18 |
| PFBS | 4 | 4 | 3,0 | 110 ± 10 |
| PFOS | 8 | 8 | 3,0 | 67 ± 11 |
| 6:2-FtS (H4PFOS) | 8 | 6 | 3,0 | 85 ± 2 |
| PFC-Mischung ³⁾ | 4-12 | 3-11 | 3,7 | 97 ± 2 |

¹⁾ Die Hintergrundbelastung des nativen Organofluorgehalts dieser Abwassermatrix (Hintergrundbelastung) betrug $2,02 \pm 0,05 \mu\text{g/L}$ (n = 4).

²⁾ TFA = Trifluoressigsäure (von engl. trifluoroacetic acid), Synonym: PFAA = Perfluoressigsäure (von engl. perfluoroacetic acid)

³⁾ Summe aus den PFCA Perfluorpropansäure (PFPrA), Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluoronansäure (PFNA), Perfluordekansäure (PFDA), Perfluorundekansäure (PFUnA), Perfluordodekansäure (PFDoA), den PFAS Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) sowie den Fluortelomersulfonaten 4:2-Fluortelomersulfonat (4:2-FtS = H4PFHxS) und 6:2-Fluortelomersulfonat (6:2-FtS = H4PFOS) sowie den weiteren teilfluorierten Verbindungen 7H-Dodekafluorheptansäure (HPFHpA), 2H,2H-Perfluordekansäure (H2PFDA) und 2H,2H,3H,3H-Perfluorundekanoat (H4PFUnA), jeweils in einer Konzentration von $0,3 \mu\text{g/L}$

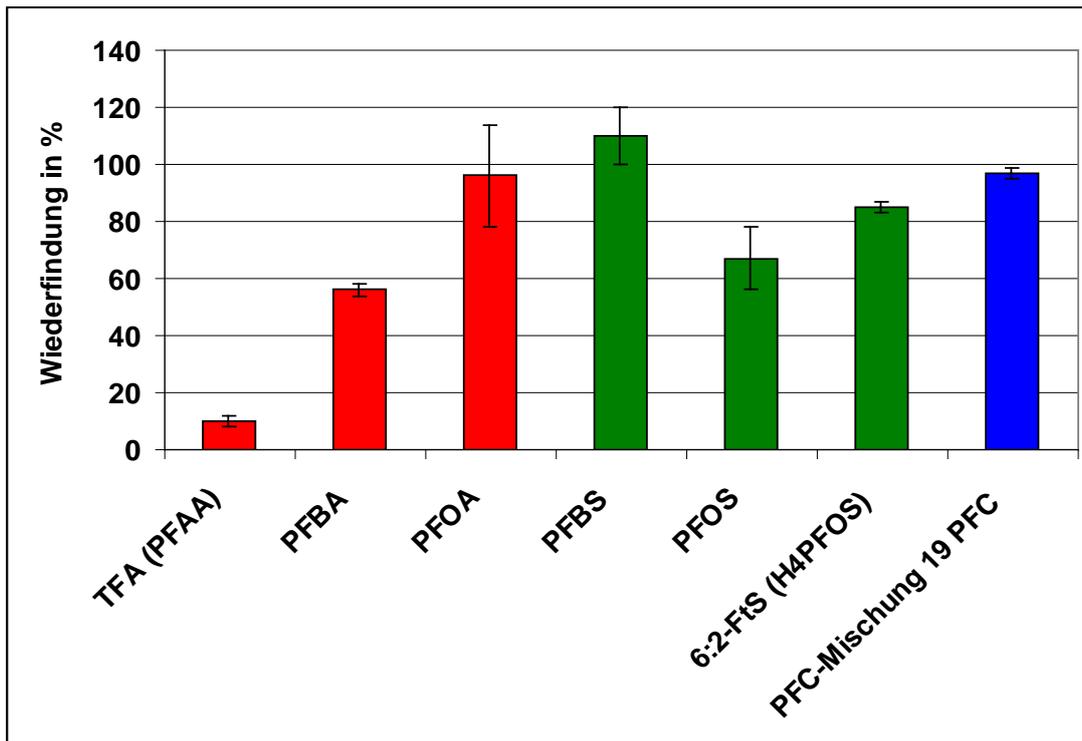


Abb. 13: F-Wiederfindung (n = 3) aus einem kommunalen Kläranlagenablauf, der mit verschiedenen Einzelsubstanzen auf dem Konzentrationsniveau von je 3 µg/L F bzw. mit einer Mischung aus 19 PFC auf dem Konzentrationsniveau 3,7 µg/L dotiert wurde.

Generell sind die Perfluorsulfonsäuren (PFAS) besser adsorbierbar als die PFCA gleicher Alkylkettenlänge. Dies liegt unter anderem daran, dass die PFCA eine CF₂-Gruppe weniger als die PFAS gleicher C-Atomanzahl in der Alkylkette besitzen (Tab. 8).

Mit diesen Wiederfindungsversuchen von Modellverbindungen aus der Stoffklasse der PFC war das Vorhaben abgeschlossen. Weitere Validierungsexperimente, z. B. zum DOC-Einfluss und der Notwendigkeit von Verdünnungen etc. waren nicht mehr Gegenstand dieses Untersuchungsauftrags und sollten im Rahmen eines Anschlussvorhabens noch abgeklärt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Vorhaben wurden systematische Experimente zur Entwicklung eines Analyseverfahrens zur summarischen Erfassung poly- und perfluororganischer Verbindungen (PFC) im Abwasser durchgeführt. Für diesen Gruppenparameter wird der Arbeitstitel „Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)“ vorgeschlagen.

Die getestete CIC-Methode zeichnet sich hinsichtlich geringer Blindwerte, guter Wiederfindungen der getesteten Modellsubstanzen, guter Empfindlichkeit und guter Reproduzierbarkeit aus.

In einem früheren DIN-Arbeitskreises wurde bereits ein ähnliches Verfahren entwickelt. Das im vorliegenden Bericht vorgestellte CIC-Verfahren weist mehrere Vorteile gegenüber dem Normentwurf DIN 38409-29:1996 (H29) auf:

- Das CIC-Verfahren läuft unter Hydropyrolysebedingungen ab, womit Fluorwasserstoffverluste durch Reaktion von HF mit dem Verbrennungsrohr aus Quarzglas vermieden werden.
- Die beim CIC-Verfahrens verwendete ionenchromatographischen Bestimmung mit Leitfähigkeitsdetektion mit großvolumiger Injektion (Large Volume Injection) ist mehrere Zehnerpotenzen empfindlicher als die potentiometrische Detektion mit der ionenselektiven Fluoridelektrode
- Die AOF-Bestimmung mittels CIC arbeitet mit einer sehr reinen, käuflich erhältlichen synthetischen Aktivkohle als Adsorbens für die Extraktion der Organofluorverbindungen aus der Wasserprobe. Da der Fluorgehalt des Adsorbens den Gesamtblindwert des Verfahrens dominiert, stellt diese Neuerung eine weitere entscheidende Verbesserung gegenüber dem Normentwurf DIN 38409-29:1996 (H29) dar.
- Mit dem CIC-Analysensystem treten im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen während der Erarbeitung des Normentwurfs keine störenden Memory-Effekte auf, was auf die automatisierte Spülprozedur, insbesondere des Verbindungsstücks zwischen Verbrennungsofen und Absorptionseinheit erreicht wird. Dies war in der Vergangenheit eine sehr erhebliche Störung, die vor allem durch Kondensatbildung in diesem Apparateteil hervorgerufen wurde und zahlreiche Blindwertmessungen in einer Analysenserie notwendig machten.
- Für das Gesamtverfahren wurde eine Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/L F erreicht. Mit dieser Methode wurde beispielhaft ein kommunaler Kläranlagenablauf untersucht, wobei ein AOF-Gehalt von ca. 2 µg/L bestimmt wurde. Dies wäre mit der Analyse nach der Methode des Normentwurfs H29, (Arbeitsbereich 50-500 µg/L) nicht möglich gewesen.

Anhand von Modellverbindungen wurde gezeigt, dass das Verfahren geeignet ist, um diese mit dem beschriebenen Verfahren aus einem typischen kommunalen Abwasser zu erfassen. Mit Ausnahme der ganz kurzkettingen Vertreter aus der Stoffklasse der PFCA, z. B. TFA und PFBA, werden die meisten getesteten Zielverbindungen mit zufriedenstellenden bis sehr guten Wiederfindungsraten über das Gesamtverfahren erfasst.

Der Einfluss hoher DOC- sowie hoher Salzkonzentrationen in der Untersuchungsprobe auf die F-Wiederfindungsrate ist noch zu untersuchen. Dieser noch offene Punkt ist insbesondere für die Anwendung auf spezielle Industrieabwässer wichtig. Es muss eine eindeutige Vorschrift für das Vorgehen bei notwendigen Verdünnungen gefunden werden. Als Kriterium, ab wann eine Verdünnung notwendig wird, könnte beispielsweise eine Mindestwiederfindung eines internen Standards in der aufgestockten Probe sein. Hierzu sollte eine etwas polarere Verbindung herangezogen werden, für die es üblicherweise wenige Blindwertprobleme gibt, z. B. PFBS. Möglicherweise lässt sich dies bei der weiteren Validierung der AOF-Bestimmung anhand zahlreicher realer Beispiele allgemein prüfen, sodass im Idealfall keine Aufstockversuche im Einzelfall nötig würden.

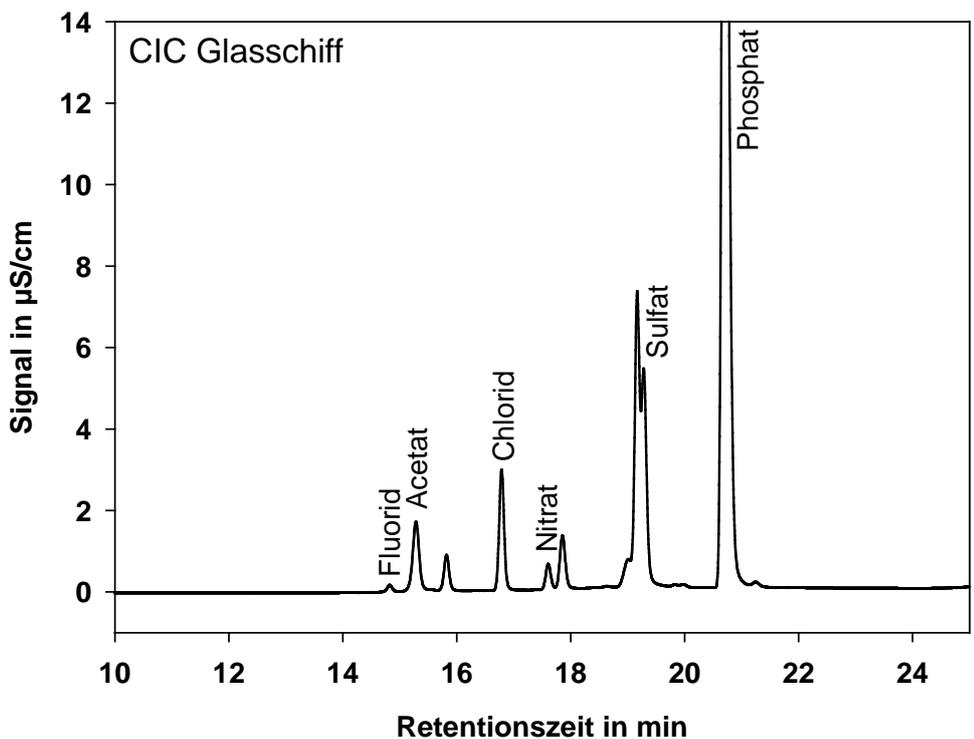
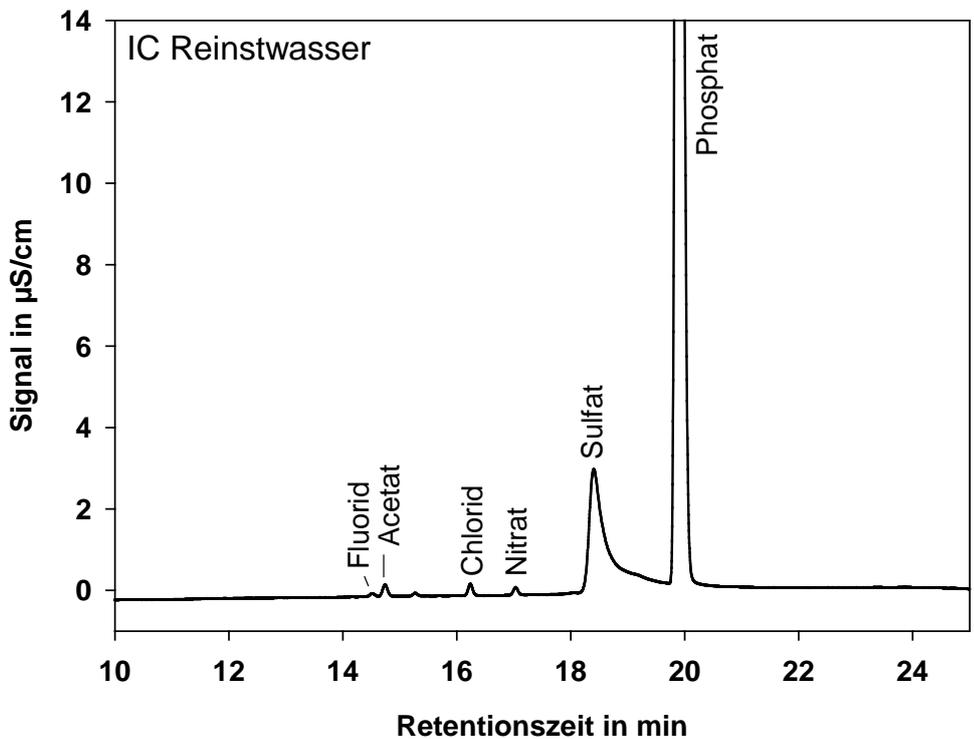
Durch den Einsatz sehr reiner, synthetischer Kohlen und der Trennung der Halogenide mit der Ionenchromatographie lässt sich dieses Verfahren potentiell zu einer Methode für die gleichzeitige Bestimmung von AOF, AOCl, AOBr, und AOI erweitern.

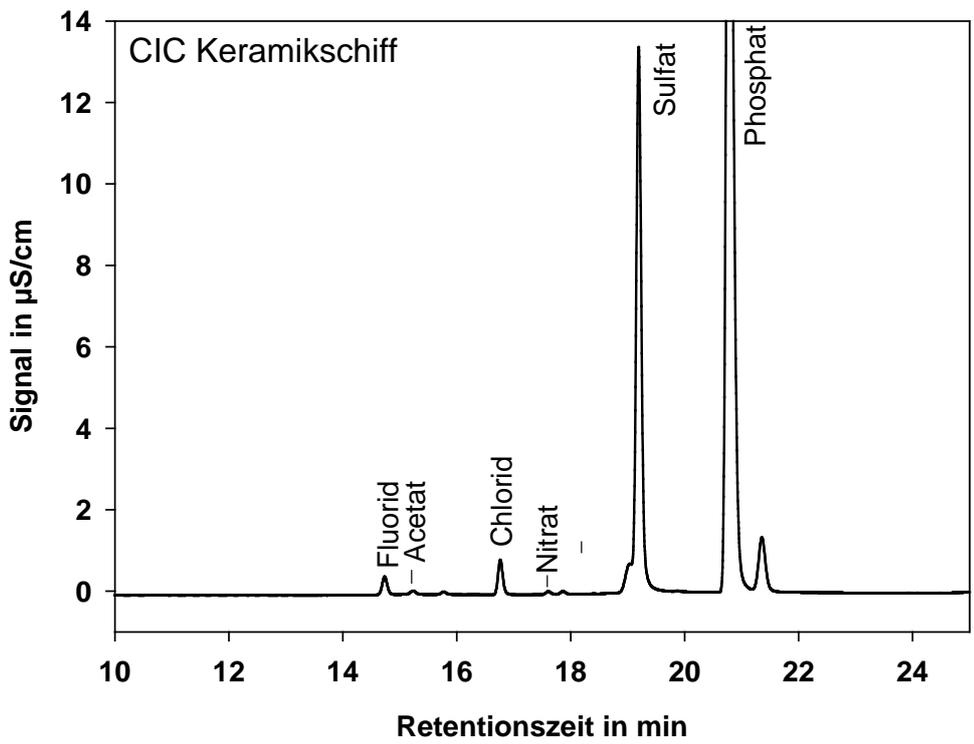
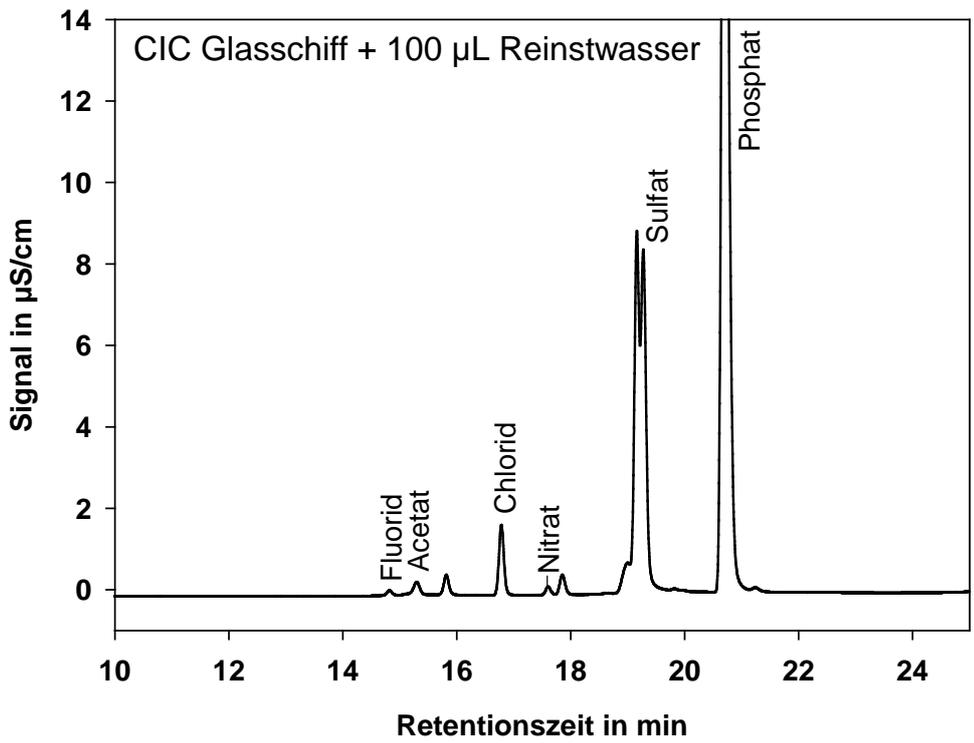
6 Quellenverzeichnis

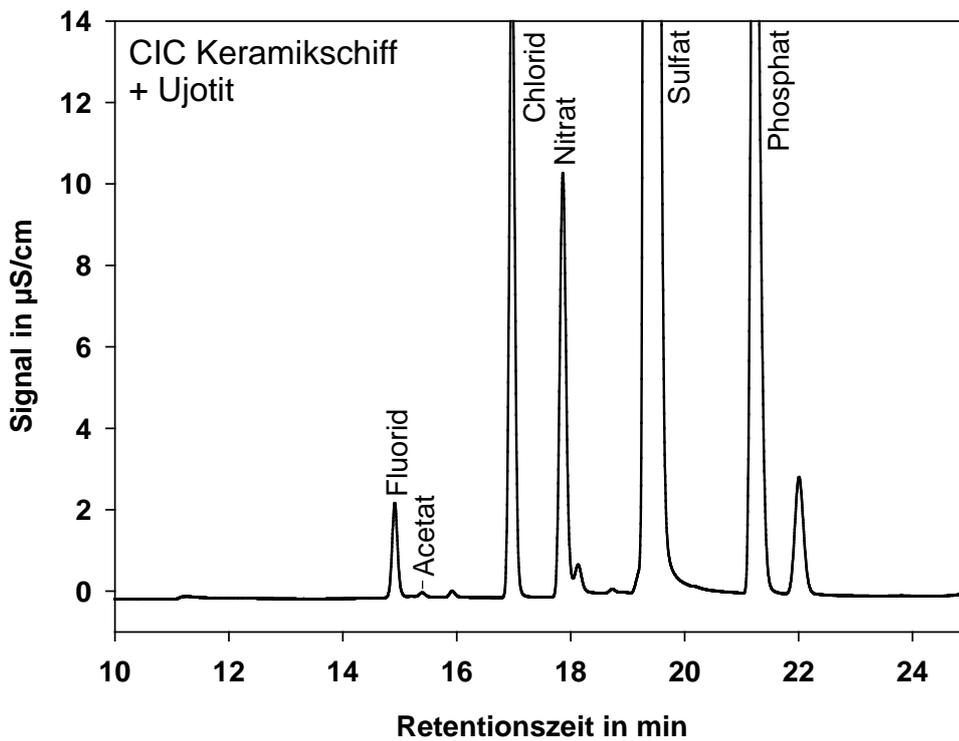
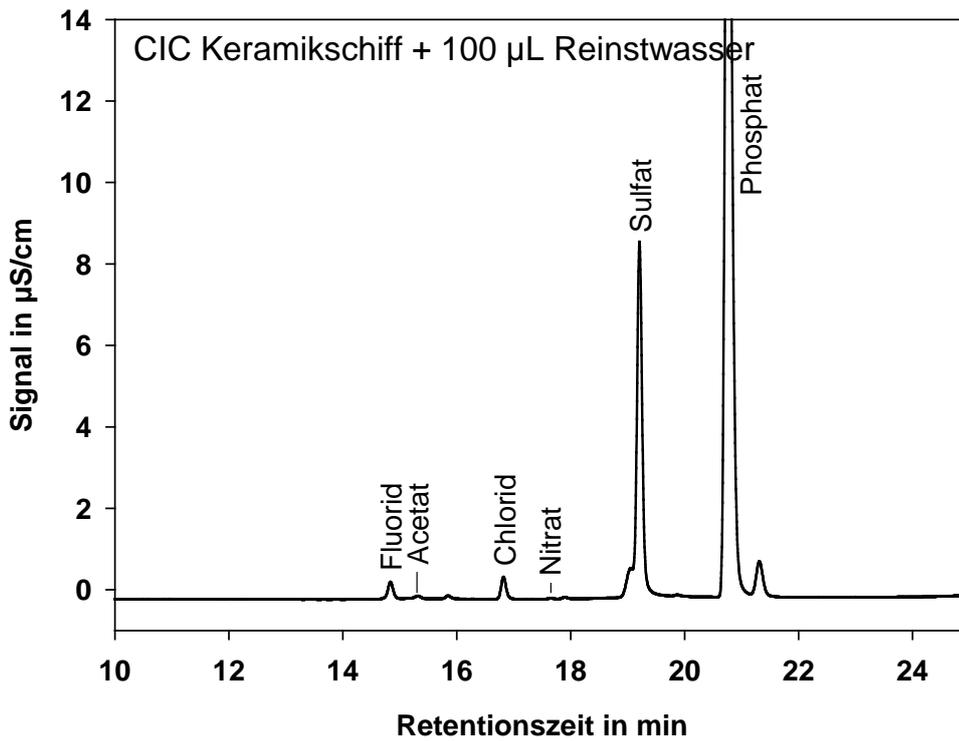
- DIN 32645:2008-11 2008: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth-Verlag.
- DIN 38409-29:1996 1996: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 29 (Entwurf): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der gelösten, adsorbierbaren organisch gebundenen Fluorverbindungen (AOX) (H 29). Beuth-Verlag.
- DIN EN 903:1994-01 1994: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS (ISO 7875-1:1984, modifiziert); Deutsche Fassung EN 903:1993. Beuth-Verlag.
- EN ISO 9562:2004 2005: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 14: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) (H 14). Beuth-Verlag.
- Kühn W 1974: Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohle. Universität Karlsruhe (TH).
- Laschka D, Jandel B, Trenél J 1996: Bestimmung adsorbierbarer organischer Fluorverbindungen (AOF)-bisherige Erfahrungen. Vom Wasser 87 , 89-100.
- Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, So MK, Taniyasu S, Lam PK, Kannan K 02.03.2007a: Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. J Chromatogr.A 1143 [1-2], 98-104.
- Miyake Y, Yamashita N, So MK, Rostkowski P, Taniyasu S, Lam PK, Kannan K 22.06.2007b: Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. J Chromatogr.A 1154 [1-2], 214-221.
- Musijowski J, Trojanowicz M, Szostek B, da Costa Lima JLF, Lapa R, Yamashita H, Takayanagi T, Motomizu S 26.09.2007: Flow-injection determination of total organic fluorine with off-line defluorination reaction on a solid sorbent bed. Analytica Chimica Acta 600, 147-154.
- Rollinger D, Kratz K 01.03.1996: Determination of organic fluorine in aqueous samples with neutron activation analysis in comparison with the DIN method. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 354 [7], 892-894.
- Schnitzler M, Lévy G, Kühn W, Sontheimer H 1983: Zur summarischen Erfassung organischer Halogen- und Schwefelverbindungen in Wässern. Vom Wasser 61 , 263-276.
- Takayanagi T, Yamashita H, Motomizu S, Musijowski J, Trojanowicz M 15.02.2008: Preconcentration and decomposition of perfluorinated carboxylic acids on an activated charcoal cartridge with sodium biphenyl reagent and its determination at µg/L level on the basis of flow injection-fluorimetric detection of fluoride ion. Talanta 74 [5], 1224-1230.

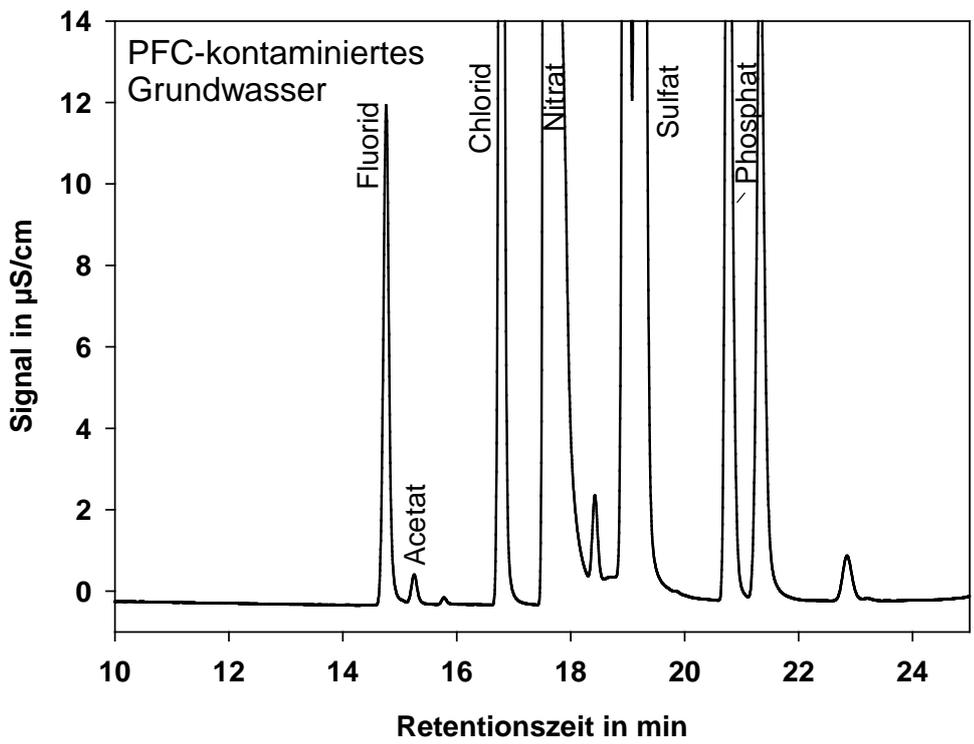
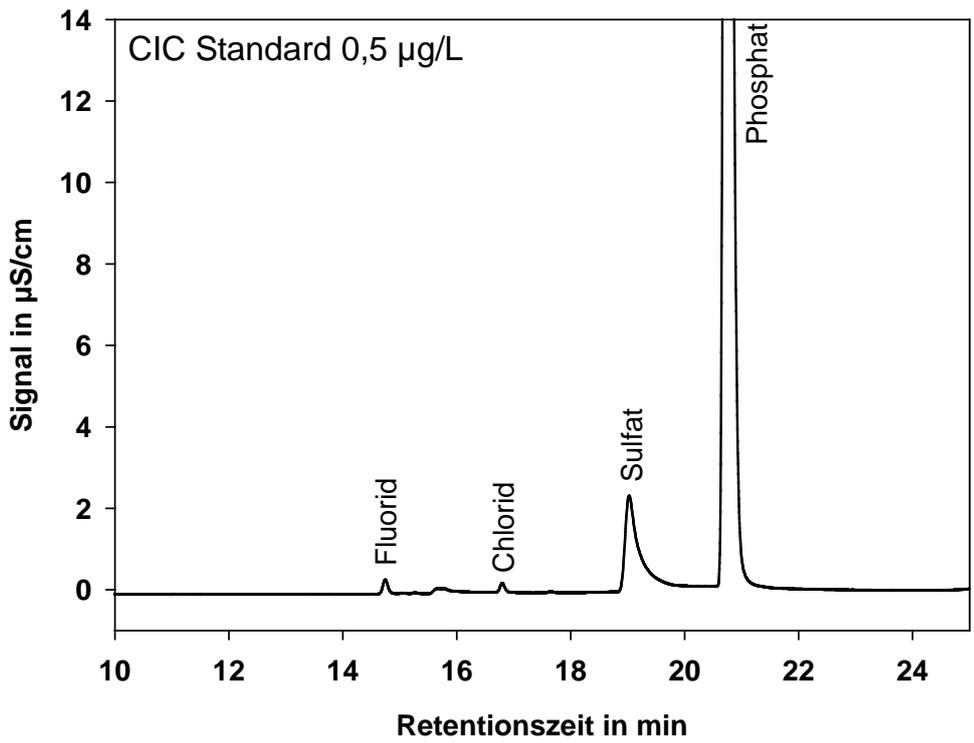
Anhang

A1: Vergleichende Darstellung von Ionenchromatogrammen der direkten Fluoridbestimmung (IC) und nach Hydrolyse (CIC)









A2: Vergleichende Darstellung von Ionenchromatogrammen weiterer Adsorbentmaterialien die zur Eignung für die AOF-Bestimmung getestet wurden

