

## Optimisation and application of an analytical method for the determination of adsorbable organofluorine compounds (AOF) in the water cycle

### Hintergrund

- Seit 1950er: Stetig ansteigende Produktion von fluorierten organischen (Organofluor-) Verbindungen
  - Verbreitete Einsatzgebiete von Organofluorverbindungen:
    - Wirkstoffe in Medikamenten und Pflanzenschutzmitteln
    - Tenside z.B. poly- & perfluorierte Verbindungen (PFTs)
  - Alle Organofluorverbindungen, die nicht abgebaut werden können, tragen zur Organofluorbelastung der Umwelt bei
  - Erste Entwicklungen eines Gruppenparameters für die Organofluoranalyse mittels Ionenchromatographie nach Verbrennungsaufschluss (Combustion Ion Chromatography, CIC) <sup>(2)-(4)</sup> haben gezeigt:  
→ Gängige analytische Methoden zur Quantifizierung von perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren unterschätzen Gesamtorganofluorbelastung der Umwelt stark
- **Notwendigkeit eines Summenparameters zur Organofluorquantifizierung**

### Methodik

- 
- Proben-  
vorbereitung
- 100 mL wässrige Probe (unfiltriert)
  - Zugabe von 5 mL Salpetersäure/Nitrat-Lösung (0,2 mol/L)
- SPE
- Anreicherung der Analyten auf zwei konsekutiven Säulen (jeweils mit 100 mg Ujotit AK-200-1200 gefüllt; Flussrate: 3 mL/min)
  - Waschen des Adsorbens mit 50 mL Salpetersäure/Nitrat-Lösung (0,012 mol/L) (Flussrate: 3 mL/min)
- CIC
- Konsekutive Verbrennung von 2x 100 mg Adsorbens bei 950-1000 °C
  - Akkumulation der Verbrennungsprodukte in 3,5 mL Absorptionslösung (+Interner Standard 500 µg/L PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)
  - Quantifizierung von Fluorid mittels IC (Injektionsvolumen: 1 mL)

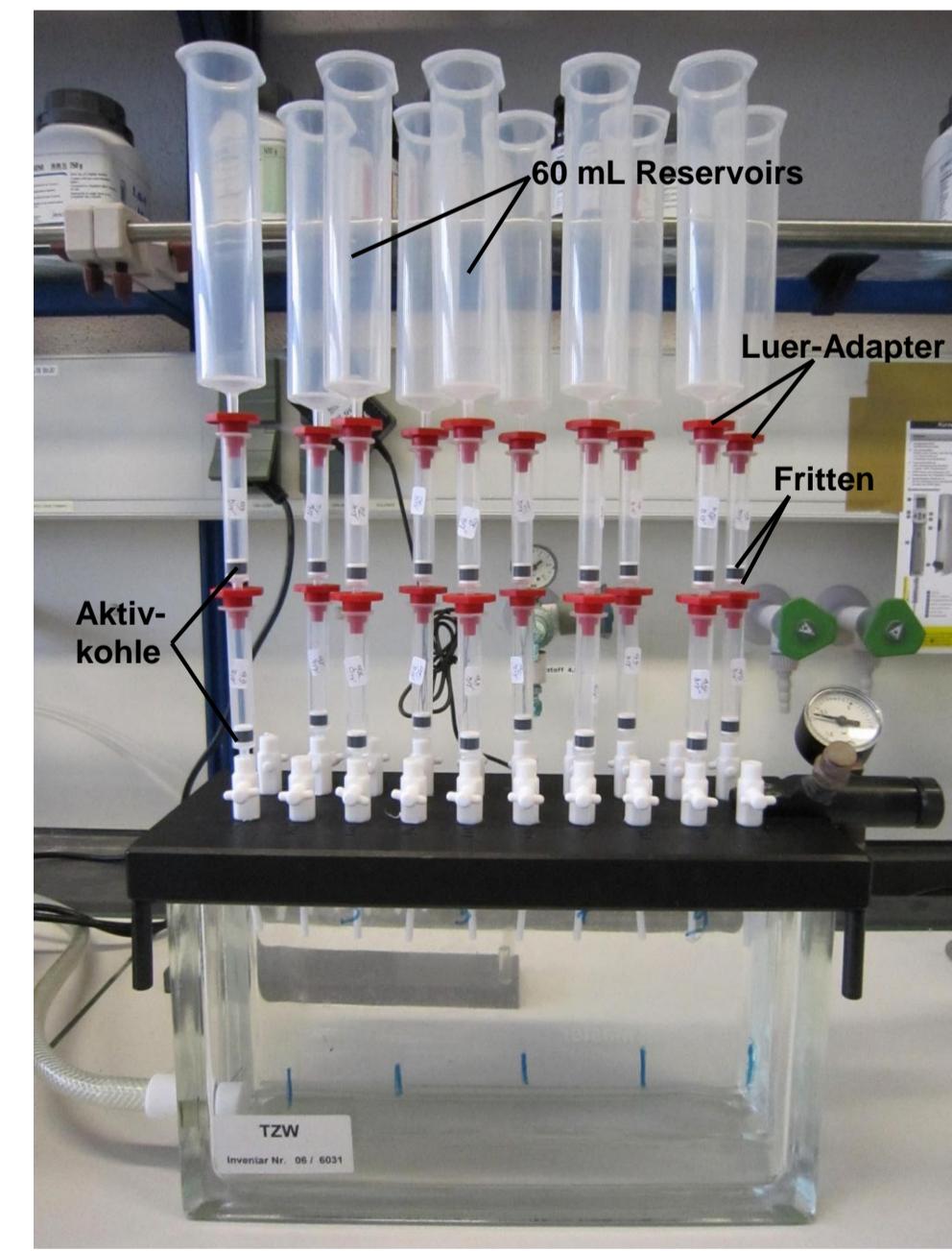


Abb. 1: Aufbau der Anreicherungseinheit

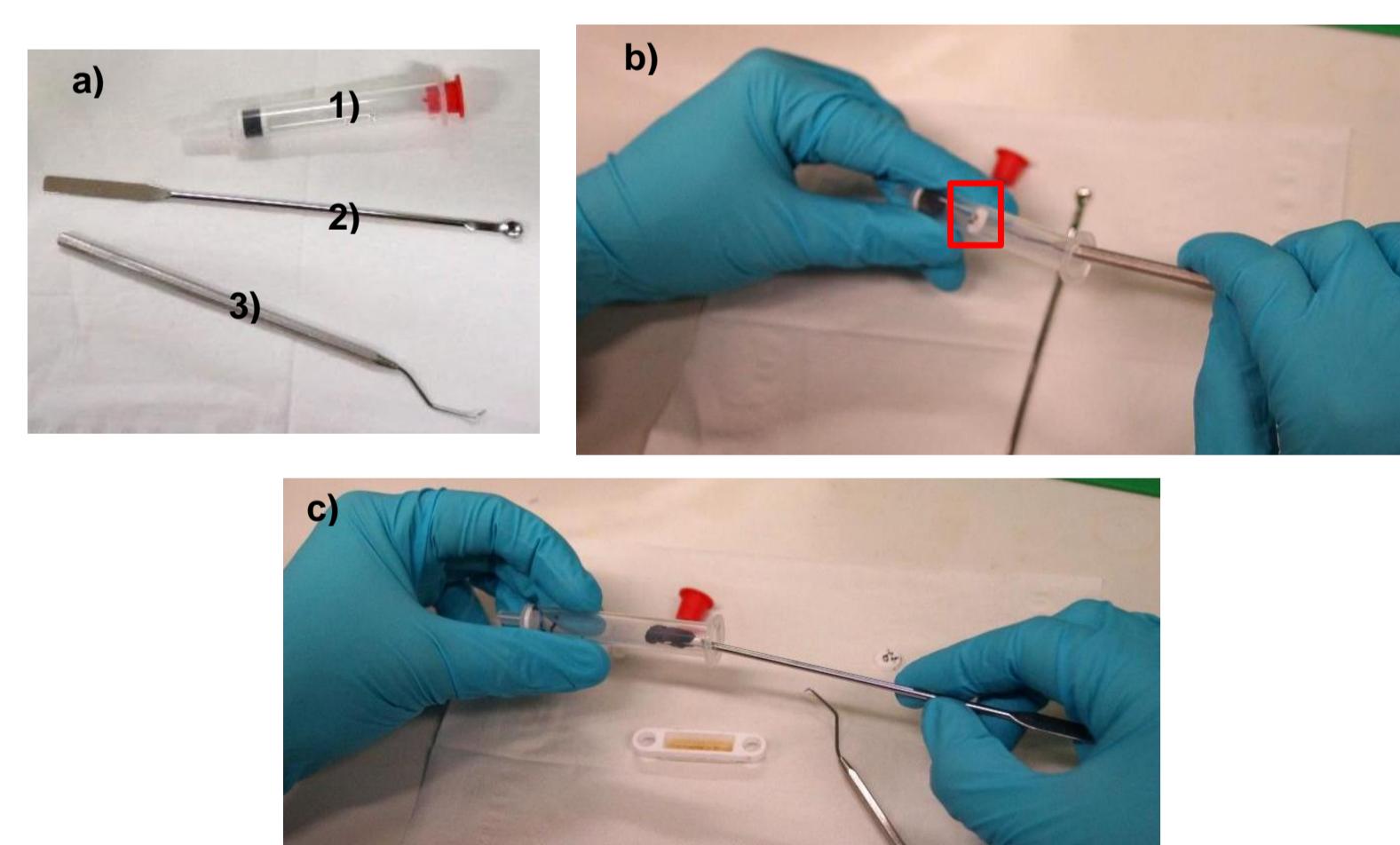


Abb. 2: a) 1) PP SPE-Säule mit 100 mg Ujotit AK-200-2100 zwischen zwei PE-Fritten, mit Luer tip und top cap verschlossen, 2) Mikrospatel, b) Modifizierte Zahnrztsonde (siehe rote Box) c) Überführung der beladenen Aktivkohle in ein Keramikschiffchen mittels Mikrospatel

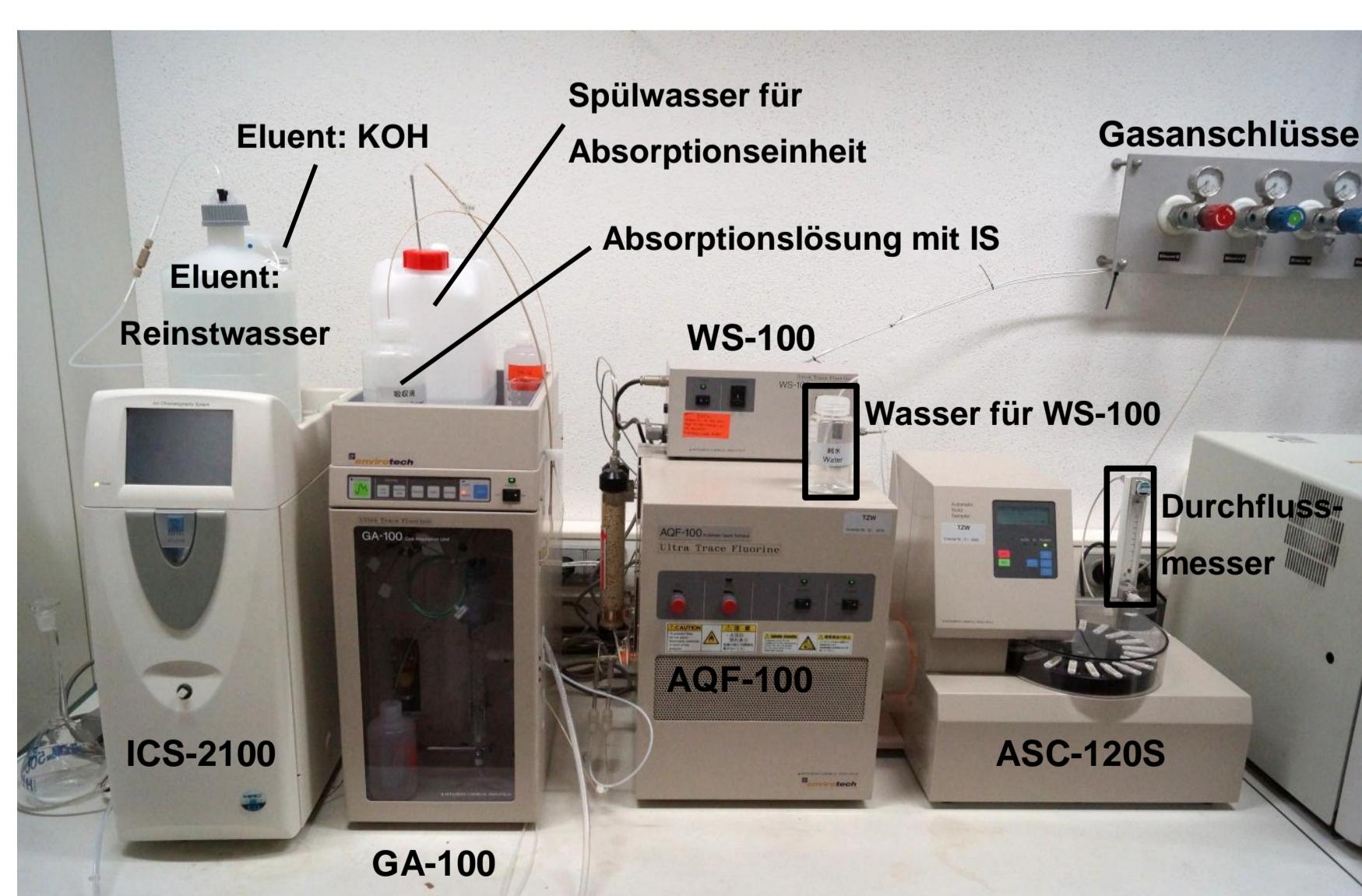


Abb. 3: Aufbau des CIC-F mit Autosampler ASC-120S (optionaler Einbau des manuellen Probengebers ABC 100)

- Einbau eines Autosamplers anstelle des manuellen Probengebers
  - Optimierung der Verbrennungsmethode → Verkürzung von 25 Min auf 14 Min
  - Nachweisgrenze\* (NG): 0,23 µg/L F
  - Bestimmungsgrenze \* (BG): 0,77 µg/L F
- \*Methodenvalidierung nach DIN 32645 (2008)<sup>(1)</sup> Leerwertmethode

### Zusammenfassung

- Weitere Automatisierung der Methode:
    - Integration eines Autosamplers
    - Optimierung/Verkürzung des Verbrennungsprogramms  
→ Ermöglicht Analyse von doppelter Probenmenge pro Tag
  - Zufriedenstellende AOF-Wiederfindungsraten der 6 Wirkstoffe aus Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln (keine PFT-Verbindungen)
  - Massenbilanz nach Analyse von Umweltproben (Anteil des AOF, der durch Einzelstoffanalytik erklärt werden kann):
    - 32-51 % des AOF (kontaminierte Grundwasserproben)
    - < 5 % des AOF (diffus belastete Oberflächenwasserproben)
- **Einzelstoffanalytik erlaubt nur begrenzte Rückschlüsse auf tatsächliche Organofluorbelastung**

### Ergebnisse

#### Wiederfindungsraten von anorganischen und organischen Fluorspezies

- 200 µg/L F aus CaF<sub>2</sub> oder K<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] in Trinkwasser oder Klärwerksablauf  
→ 0,20 % Fluorid (CaF<sub>2</sub>) Wiederfindung aus Klärwerksablauf  
→ Restliche Proben unter NG (< 0,23 µg/L F)
- Kein signifikanter Einfluss von TOC-Konzentrationen bis 10 mg/L C auf die Wiederfindung von 2 PFT-Modellverbindungen
- Wiederfindung von Organofluormodellsubstanzen (nicht perfluoriert):

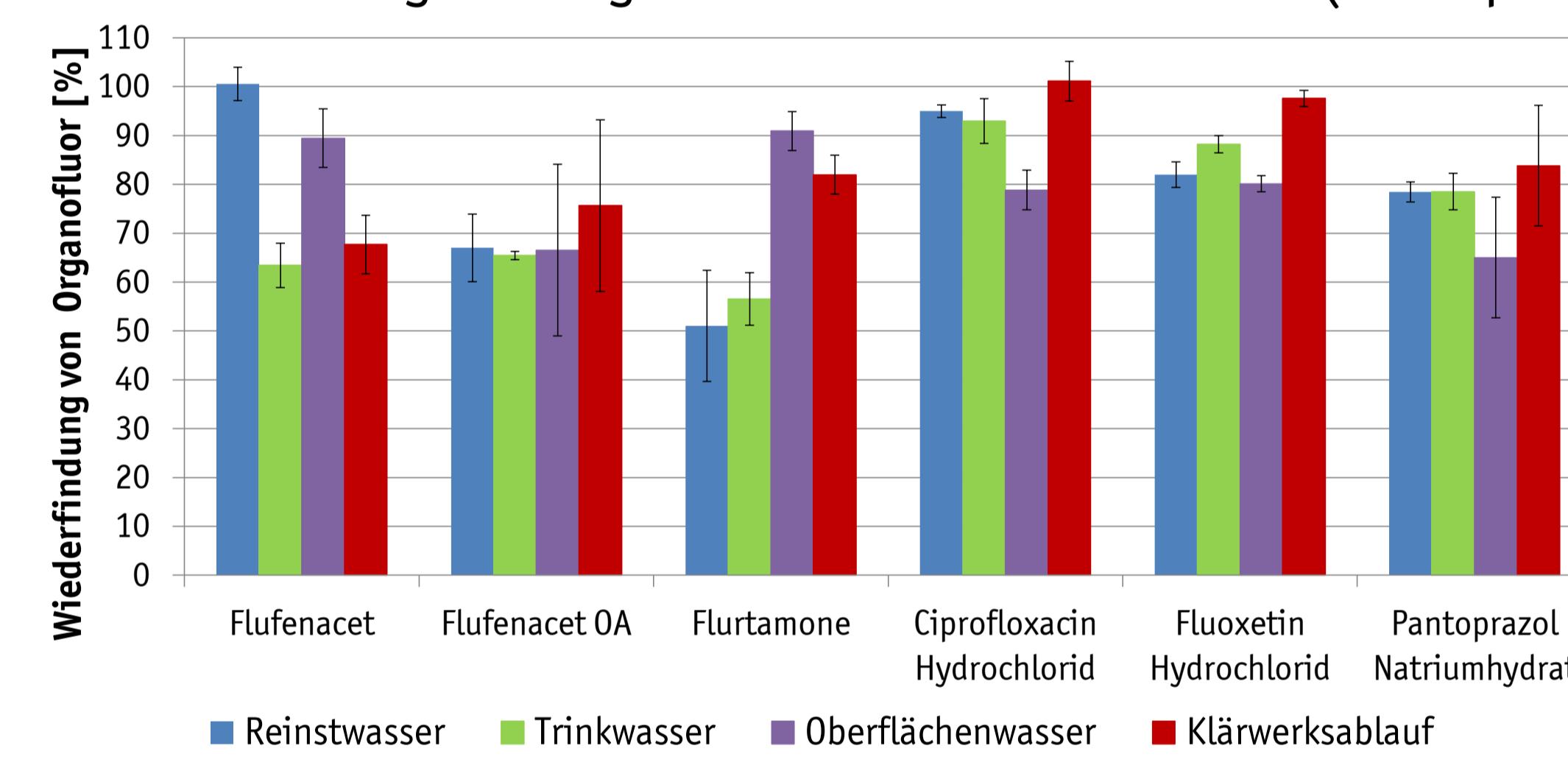


Abb. 4: Wiederfindung von 3 µg/L F Organofluor aus Flufenacet, Flufenacetoxalamid Säure, Flurtamone, Ciprofloxacin Hydrochlorid, Fluoxatin Hydrochlorid, Pantoprazol Natriumhydrat in den Matrices Reinest-, Trink- und Oberflächenwasser und Klärwerksablauf. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung einer Dreifachbestimmung.

#### AOF-Bestimmung von kontaminierten und diffus belasteten Umweltproben

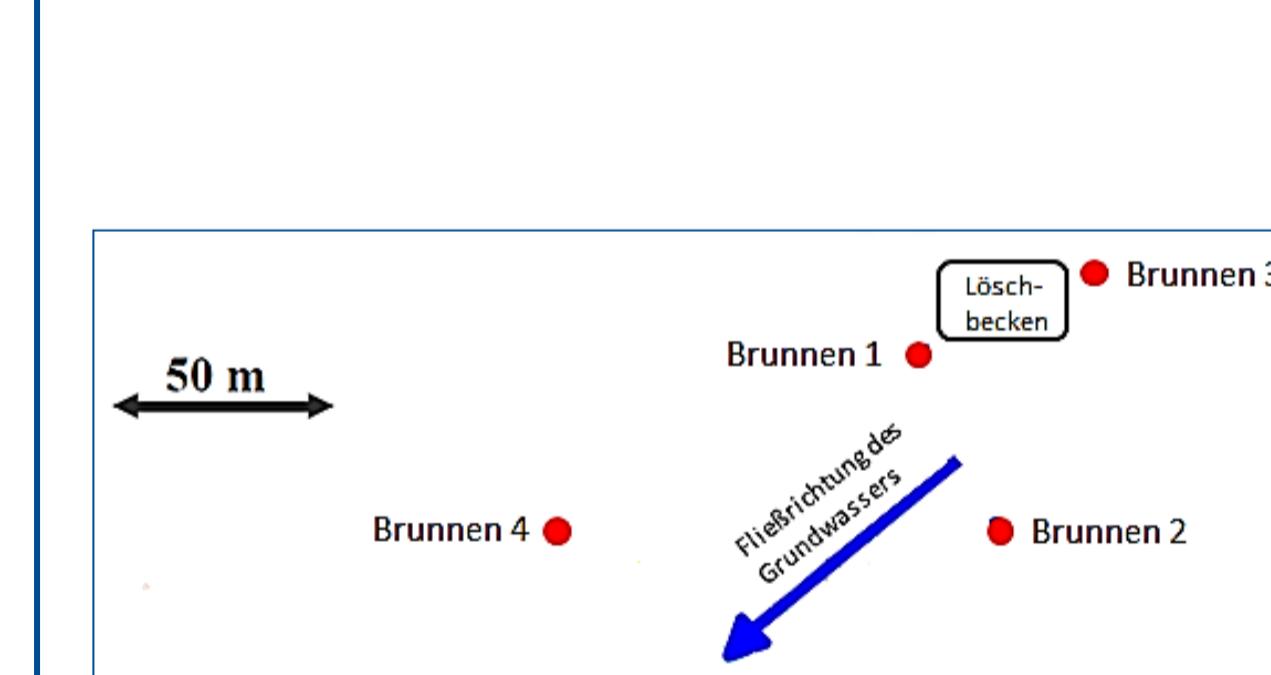


Abb. 5: Schematische Verteilung der Grundwasserprobenahmestellen bei einem Flughafen. Das Löschbecken wurde für Löscheübungen und zur Entsorgung der PFT-haltigen Löschwässer genutzt.

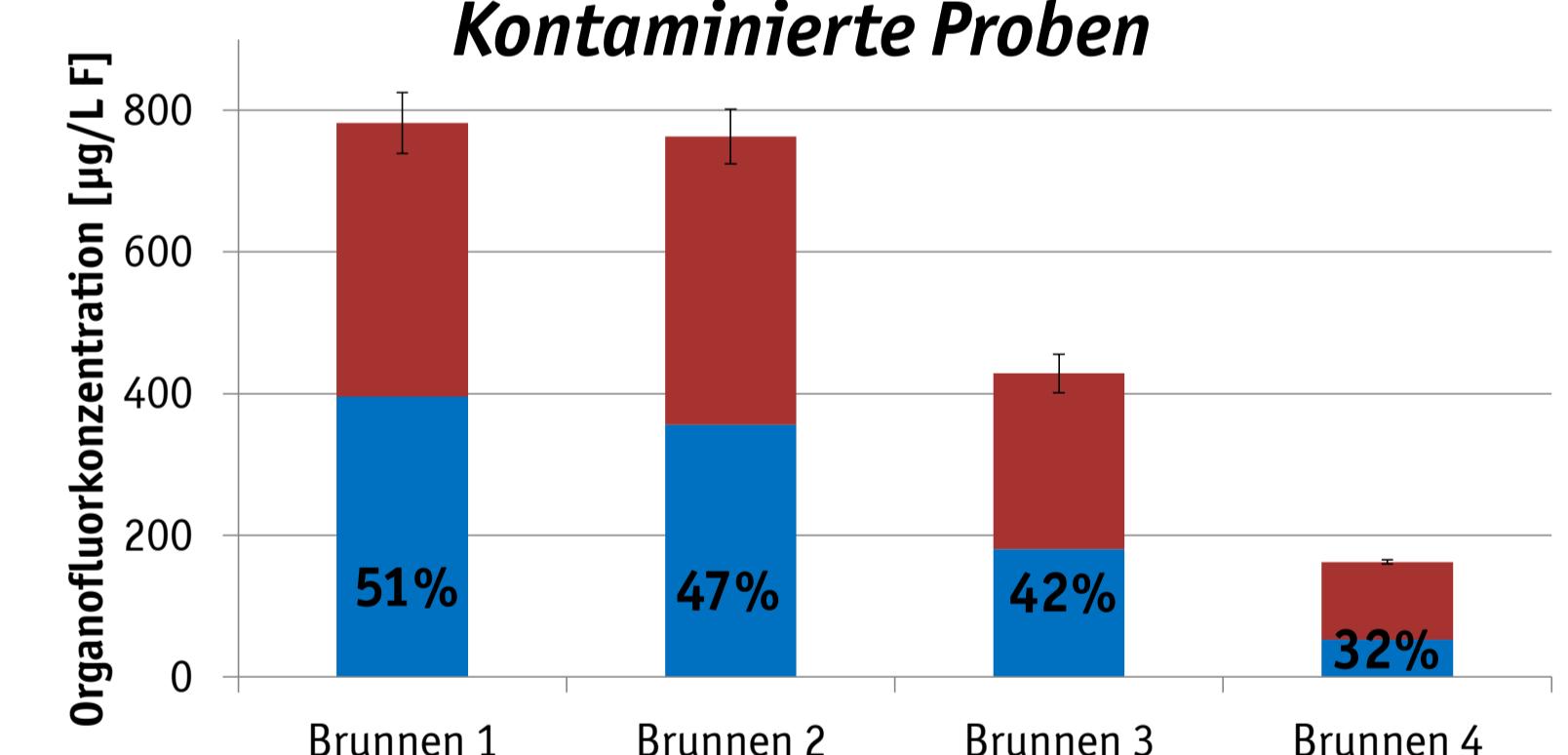


Abb. 6: AOF-Analyse der kontaminierten Grundwasserproben aus den Brunnen 1 -4 im Vergleich zur Summe der 20 individuell gemessenen PFTs. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Dreifachbestimmung der AOF-Messungen. PFT-Konzentrationen sind Einzelmessungen.

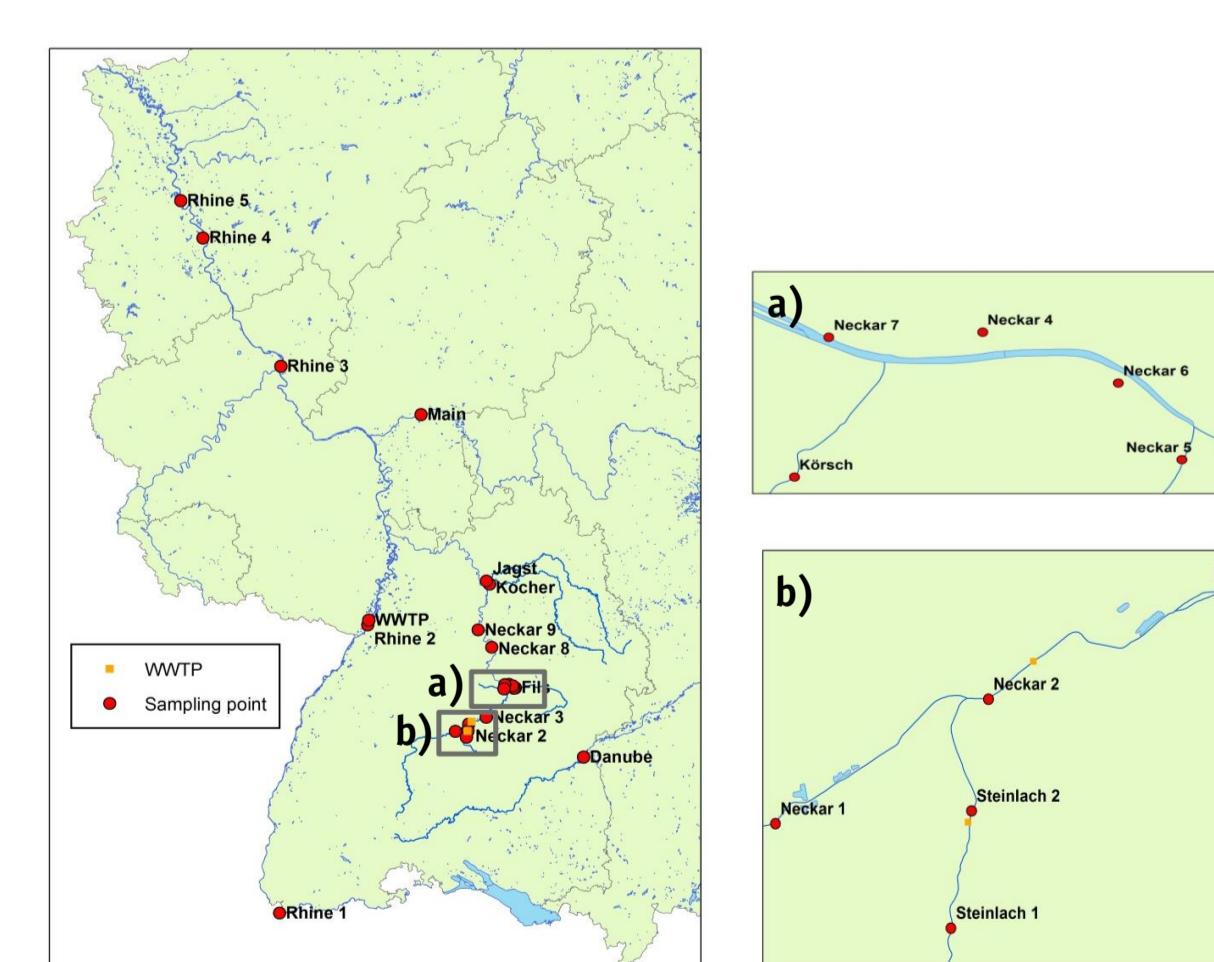


Abb. 7: Schematische Karte der 26 Probenahmestellen der Oberflächenwasser- und Klärwerksproben; Klärwerke, die mit einem orangen Viereck gekennzeichnet sind, weisen auf Klärwerke hin, die nicht probiert wurden.

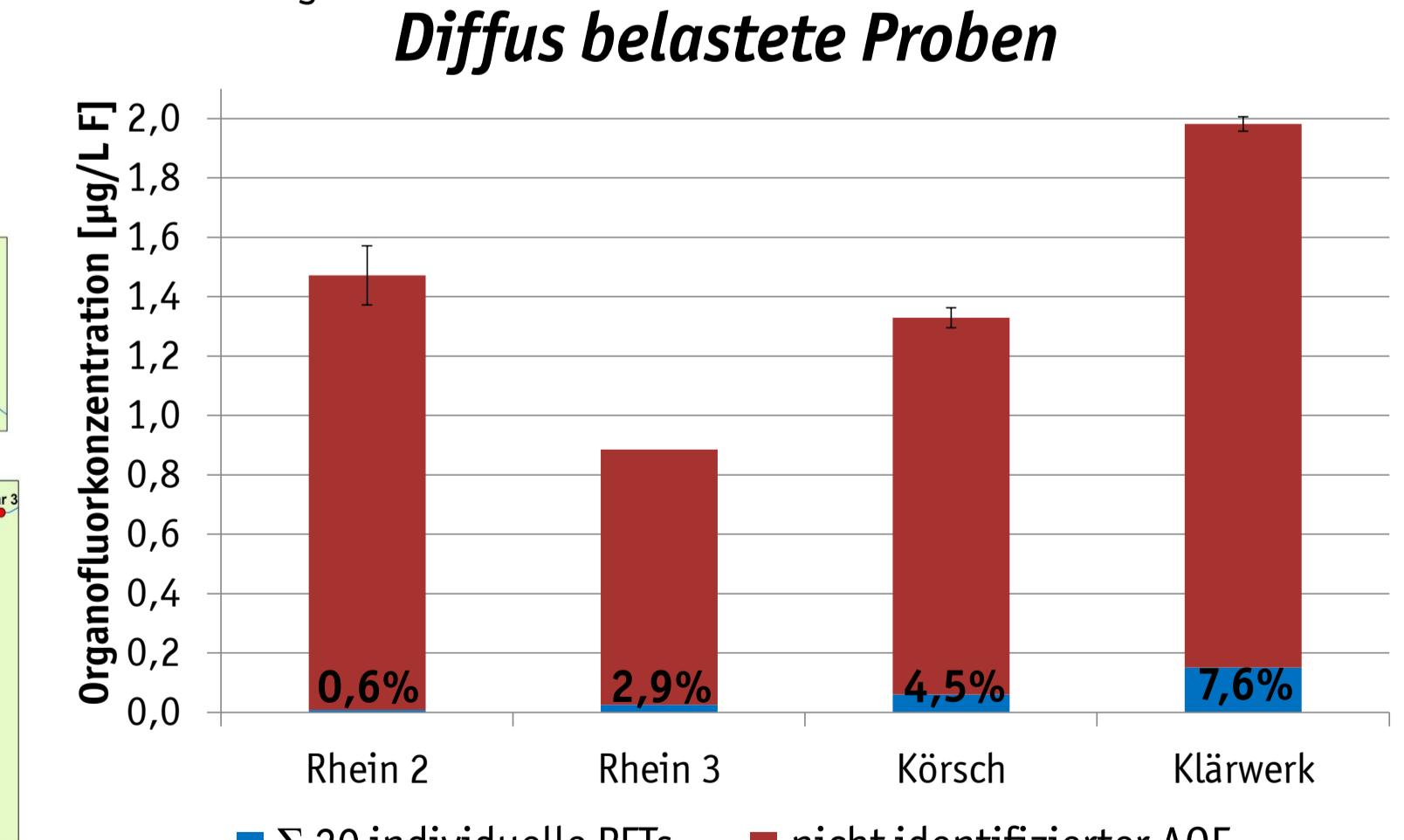


Abb. 8: AOF-Konzentrationen [µg/L F] in verschiedenen Oberflächenwässern im Vergleich zur Summe der 20 individuell gemessenen PFTs. Alle Messwerte sind ≥ BG (0,77 µg/L F). Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Dreifachbestimmung der AOF-Messungen von Rhein 2, Körtsch und Klärwerk. Rhein 3 ist eine Einzelbestimmung. PFT-Konzentrationen sind Einzelmessungen.

### Literatur:

- DIN – Deutsches Institut für Normung – 32645:2008-11 (2008): Chemical analysis – Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions – Terms, methods, evaluation. Beuth-Verlag, Berlin
- Loi, E.I.H., Yeung, L.W.Y., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K., Yamashita, N. (2011): Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. Environmental Science and Technology, Vol. 45, No. 13, pp. 5506-5513
- Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., So, M.K., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Kannan, K. (2007): 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. Journal of Chromatography A, Vol. 1143, No. 1-2, pp. 98-104
- Yeung, L.W.Y., Miyake, Y., Wang, Y., Taniyasu, S., Yamashita, N., Lam, P.K.S. (2009): Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) and finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China. Environmental Pollution, Vol. 157, No. 1, pp. 17-23



Sarah Willach, M.Sc. Water Science

Betreuer:

Prof. Dr. T.C. Schmidt (Universität Duisburg-Essen),  
Dr. F.T. Lange (DVGW-Technologiezentrum Wasser,  
Karlsruhe)