

# Analysenverfahren für polyfluorierte Vorläuferverbindungen

Ludwig Gruber

Fraunhofer IVV  
Störstoffanalytik  
Giggenhauser Straße 35  
85354 Freising, Germany

[ludwig.gruber@ivv.fraunhofer.de](mailto:ludwig.gruber@ivv.fraunhofer.de)  
[www.ivv.fraunhofer.de](http://www.ivv.fraunhofer.de)



- Einführung
- Was meint der Begriff „polyfluorierte Vorläuferverbindungen“
- Screeningverfahren für fluorierte Verbindungen
- Analysenverfahren für leichterflüchtige Vorläuferverbindungen mittels GC
- HPLC-MS-Analysenverfahren für höhermolekulare Vorläuferverbindungen
- Zusammenfassung

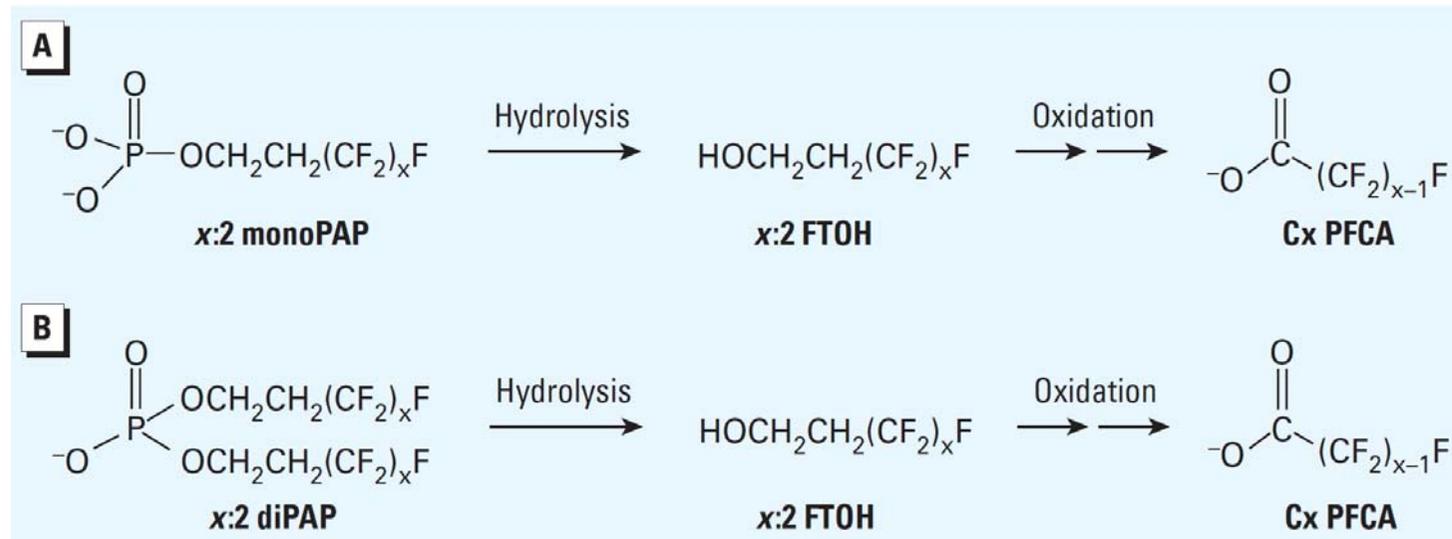
Hauptaugenmerk bei der Analytik per- und polyfluorierter Verbindungen lag bei den Stoffklassen der *Perfluoralkylsulfonsäuren* (PFAS) und *Perfluorcarbonsäuren* (PFCA) mit den Hauptvertretern *PFOS* und *PFOA*.

**Von *Polyfluorierten Vorläuferverbindungen* spricht man, wenn diese Vorläuferverbindungen in der Umwelt und im Körper zu *PFOS* und *PFOA* umgewandelt werden können.**

Wichtige Stoffklassen sind hierbei

- „*PreFOS*“ wie *PFOSE* und *PFOSA*
- *FTOH*: Fluortelomeralkohole
- *PAPs*: Perfluoralkylphosphate

Beispiel für Umwandlung von Vorläuferverbindungen in PFCA:



Quelle: D'eon JC und Mabury SA: Exploring Indirect Sources of Human Exposure to Perfluoroalkyl Carboxylates (PFCAs): Evaluating Uptake, Elimination, and Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Esters (PAPs) in the Rat. Environmental Health Perspectives 119: 344-350, 2011.

# Screeningverfahren zur Erkennung fluorierter Verbindungen

**SSS (Gleitfunkenpektroskopie)**



**Wellenlängendispersive RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse)**



**Purge&trap-GC-EPED**



**Headspace-Autosampler mit GC-MS-Kopplung**



## „Der Hase und der Igel“ Märchen der Gebrüder Grimm 1843



„Ich bin schon hier!“

## Weiter Einsatzbereich polyfluorierter Verbindungen !

- **Fluorpolymere** in der
    - **Textilindustrie** beispielsweise in Goretex-Membranen zur Herstellung wasserabweisender atmungsaktiver Kleidungsstücke
    - **Papierindustrie** zur Produktion von schmutz-, fett- und wasserabweisenden Papieren auch für den Lebensmittelkontakt
  - **Imprägnierung** von Möbeln, Teppichen und Bekleidung einschließlich Schuhen
  - **Antihaftbeschichtung** von Kochgeschirr (z.B. Teflonpfannen)
  - **Feuerlöschschäume**
  - **Reinigungsmittel**
  - **Kosmetikartikel**
-

## Messprinzip:

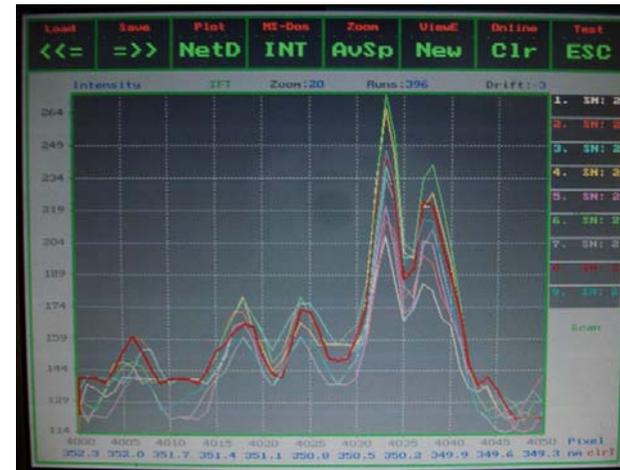
Diffuse Nah-Infrarot-Reflexionsspektroskopie

Kurzzeitige thermische Verdampfung eines kleinen Teiles der Oberfläche mit Hilfe von stromstarken Gleitfunken definierter Entladecharakteristik.

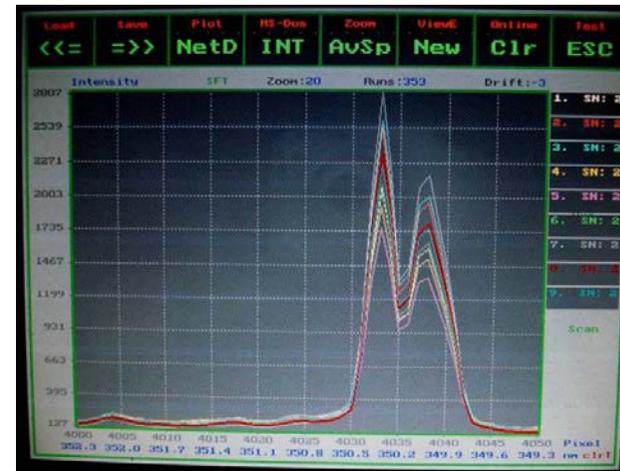


# Signale bei der Gleitfunkenpektroskopie (SSS)

SSS-Signal eines oberflächenbehandelten Butterbrotapiers:



SSS-Signal von PTFE:

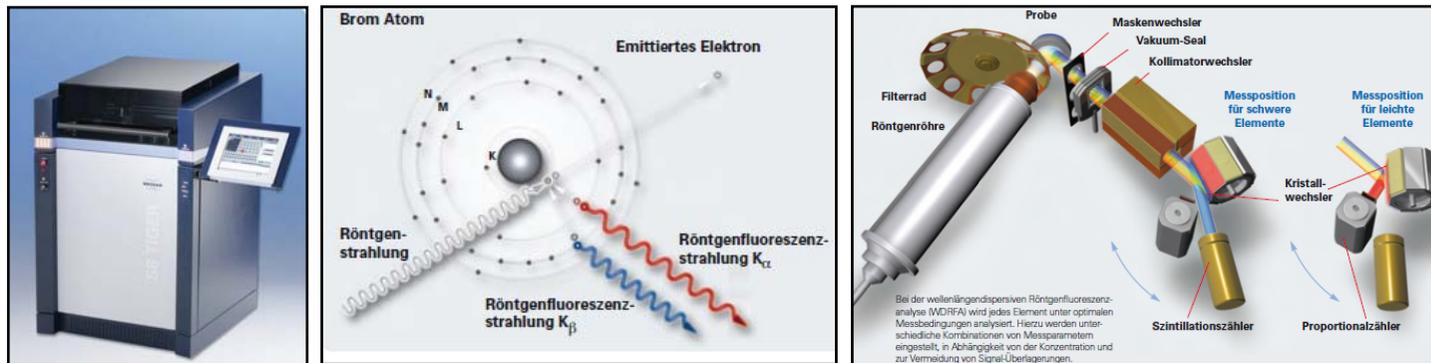


## Messprinzip:

Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch charakteristische Fluoreszenzstrahlung einer durch Röntgenstrahlung angeregten Probe.

Sättigungsdicke (D90) für Fluor liegt im Bereich um  $1 \mu\text{m}$



Quelle: Bruker AXS GmbH: S8 Tiger – Spectrometry solutions

## Beispiele:

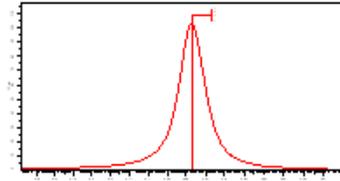


Abbildung 1: Fluorintensität von Teflon

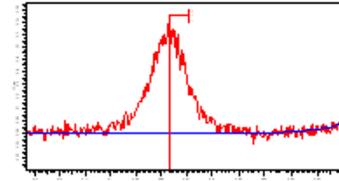


Abbildung 3: Fluorintensität eines Butterbrotapiers

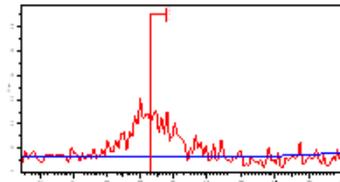


Abbildung 2: Fluorintensität einer Keksverpackung

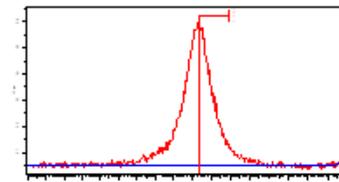


Abbildung 4: Fluorintensität einer Funktionstextilie

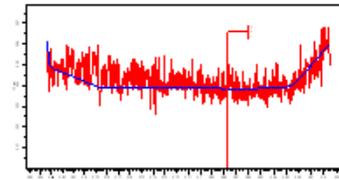


Abbildung 5: Untergrund der Fluorlinie bei fluornegativer Textilprobe

## Messprinzip:

Headspaceanalyse

Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfraums über einer Probe mittels Gaschromatographie-Massenspektrometriekopplung

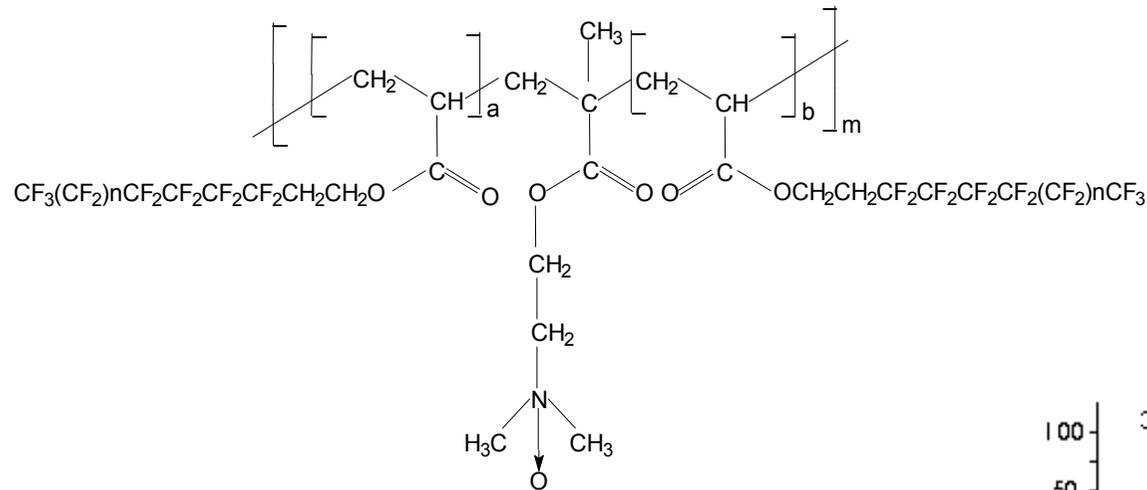
Maximal erfassbare Molekülmassen bei 1000 Dalton.



## Messgeräte / -bedingungen:

- HS-T-GC-MS (z.B. PE Turbo Matrix / PE Clarus 600 C)
- Probe wird bei 150°C temperiert (1h)
- MS-Scan von 30-350 (-1000) Dalton
- EI-Modus

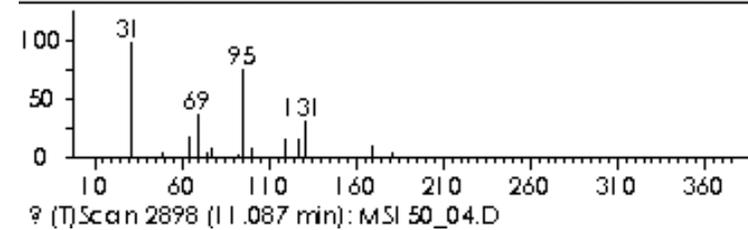
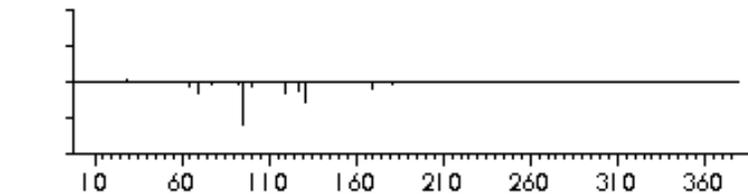
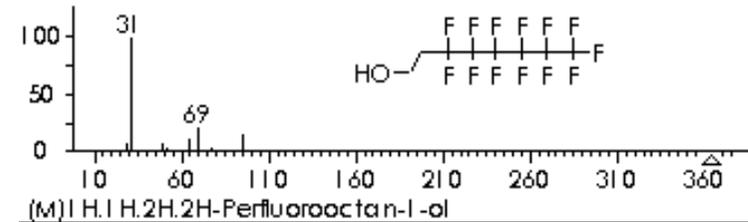
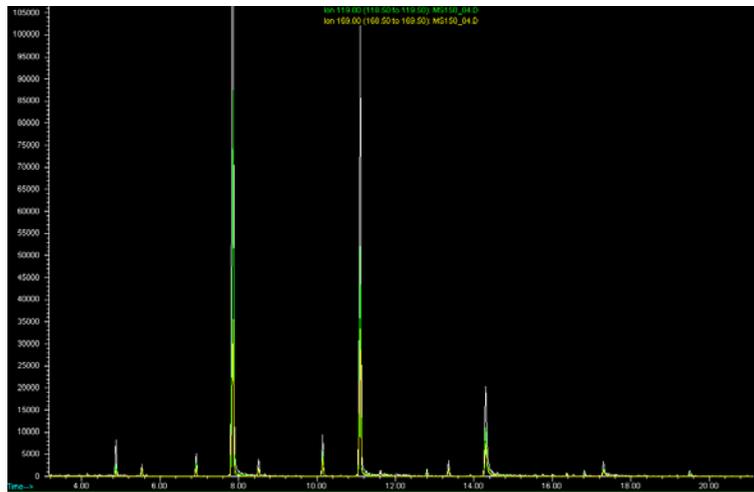
# Headspace-GC-MS: Cartafluor NFL



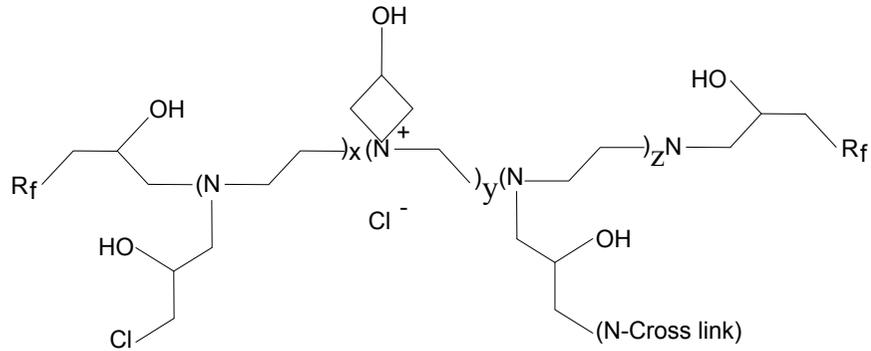
$$a + b = 1,74$$

- n = 1
- n = 3
- n = 5
- n = 7

- <5 %
- 50 - 60 %
- 22 - 28 %
- 8 - 16 %

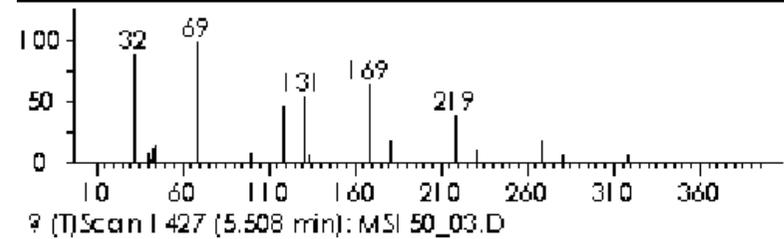
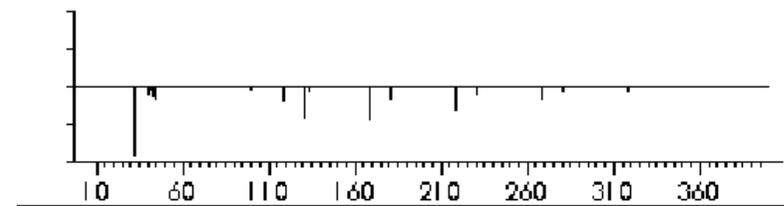
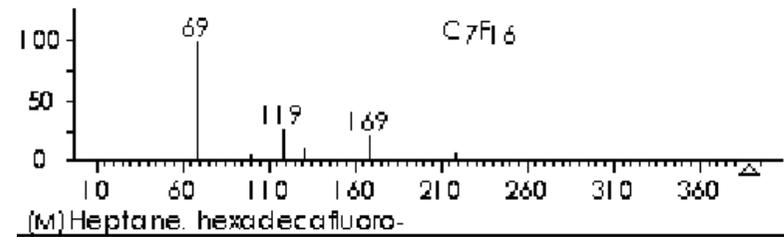
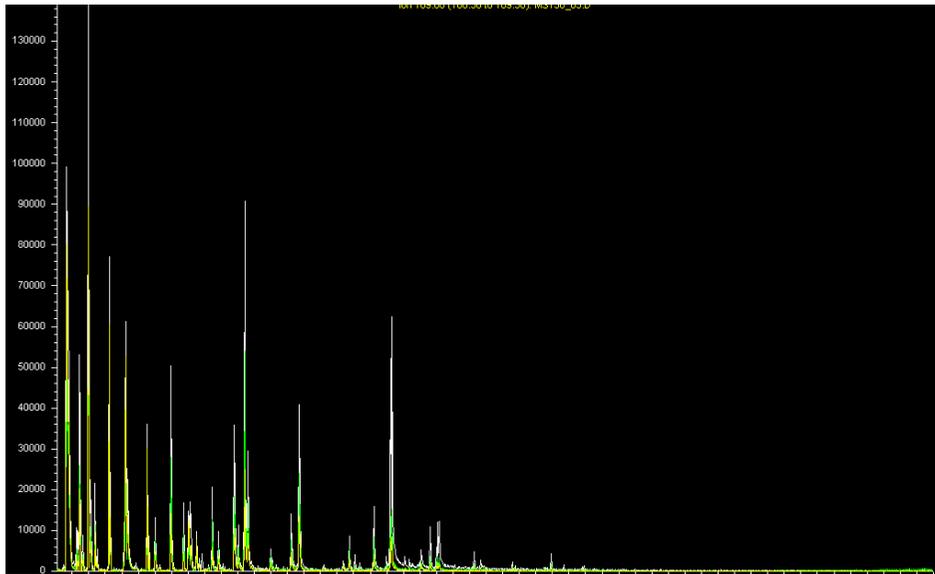


# Headspace-GC-MS: ImPress FP-100

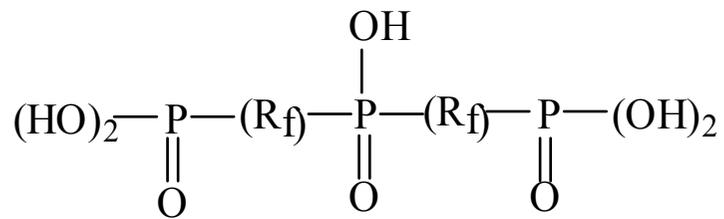
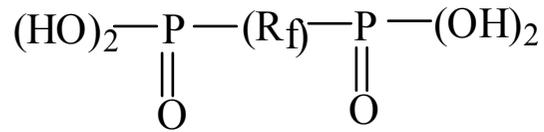


$$R_f = F(CF_2)_{6,8,10,12,14}$$

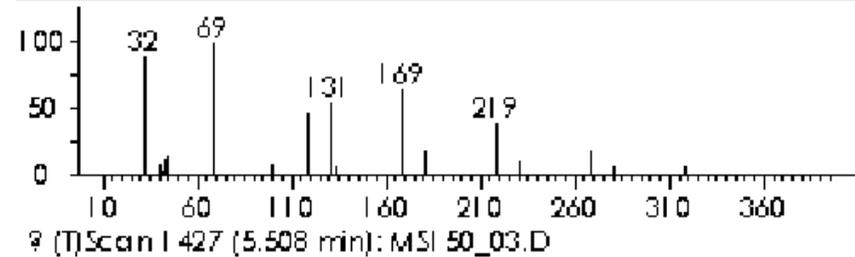
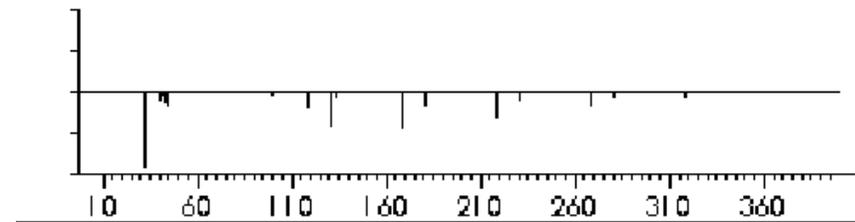
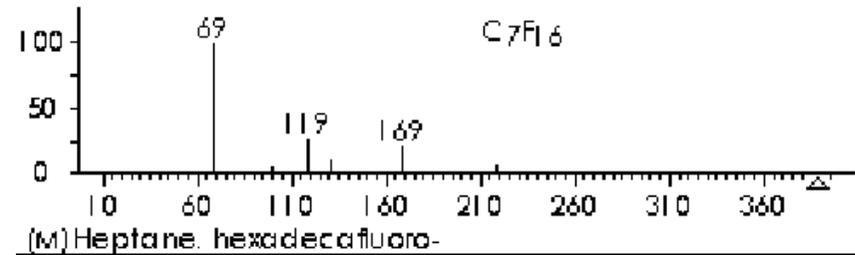
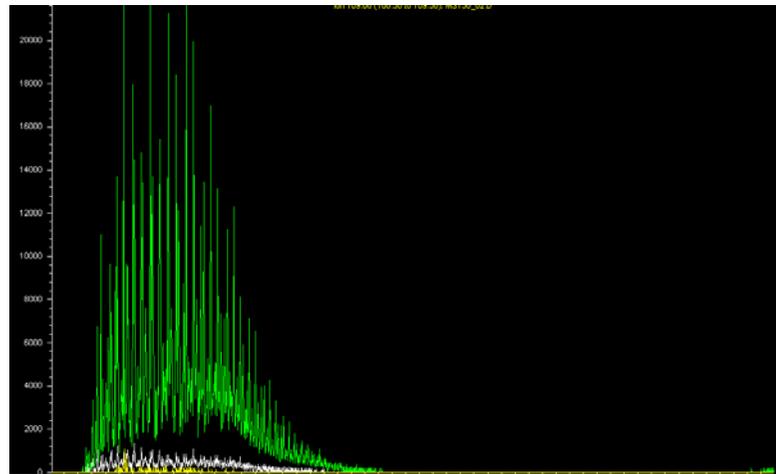
n	%	Mw
6	<2	446
8	50	546
10	30	646
12	11	746
0/>14	<5	=/>846



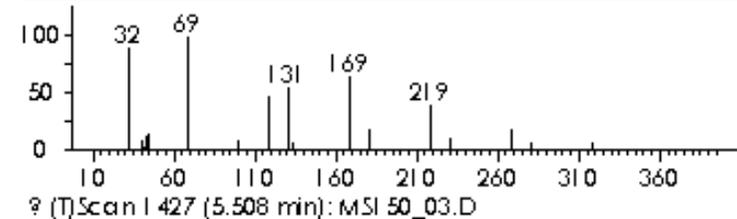
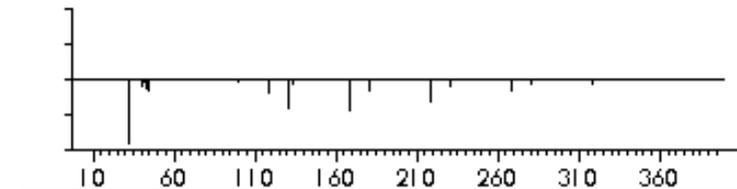
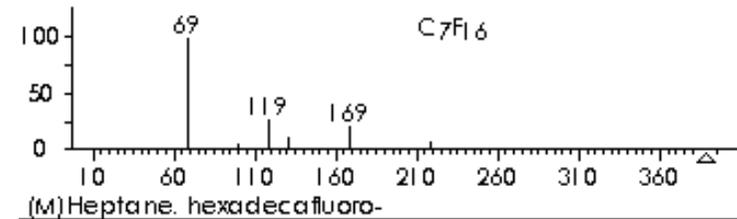
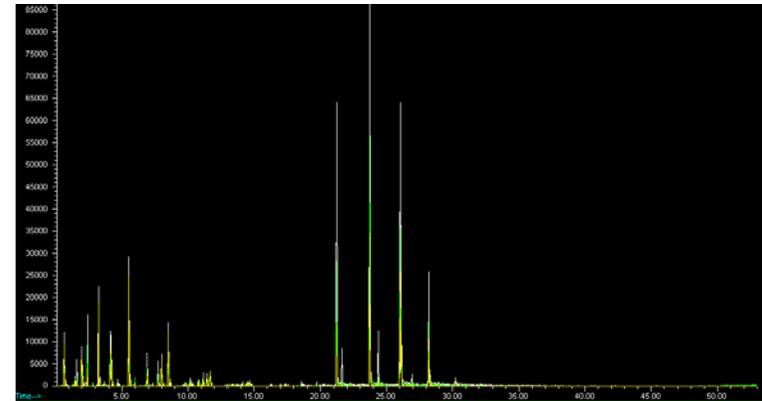
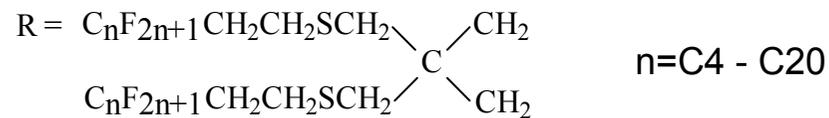
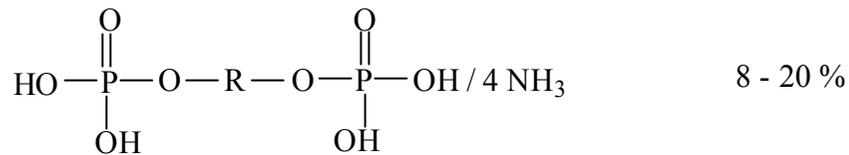
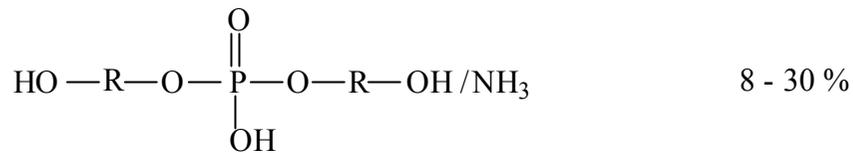
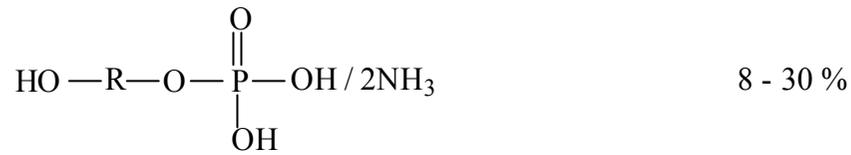
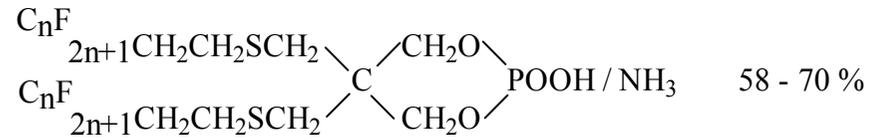
# Headspace-GC-MS: Fluorolink F 10



R<sub>f</sub> = -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub>-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-  
 -(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub>-O-



# Headspace-GC-MS: Lodyne P-208E



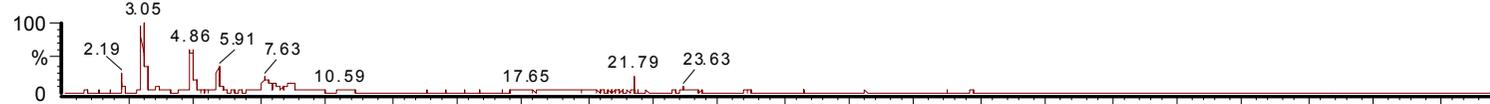
# Headspace-GC-MS: Papierproben mit Lodyne 208E

35 g/m

, 02-Oct-2009 + 03:03:42

martin 02

Scan E1+



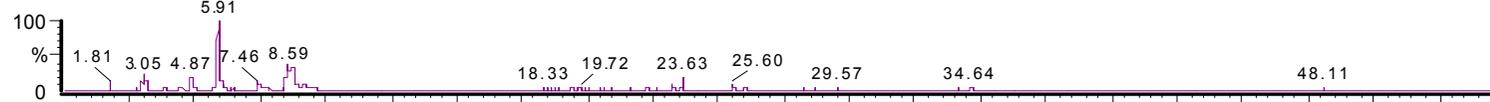
martin 02

Scan E1+



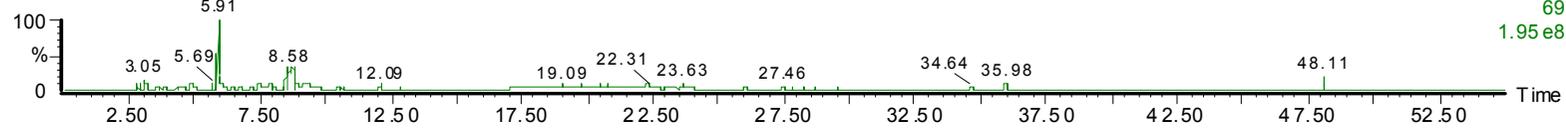
martin 02

Scan E1+



martin 02

Scan E1+

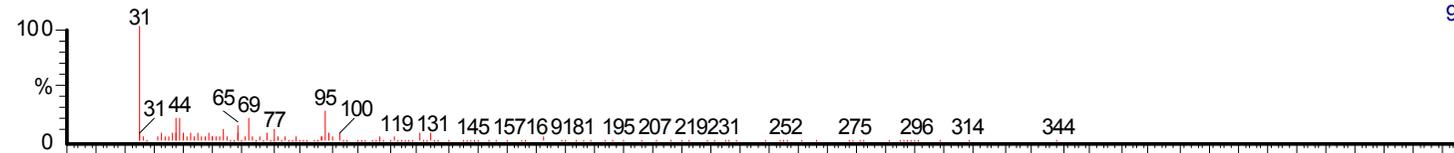


35 g/m

, 02-Oct-2009 + 03:03:42

martin 02 887 (5.913)

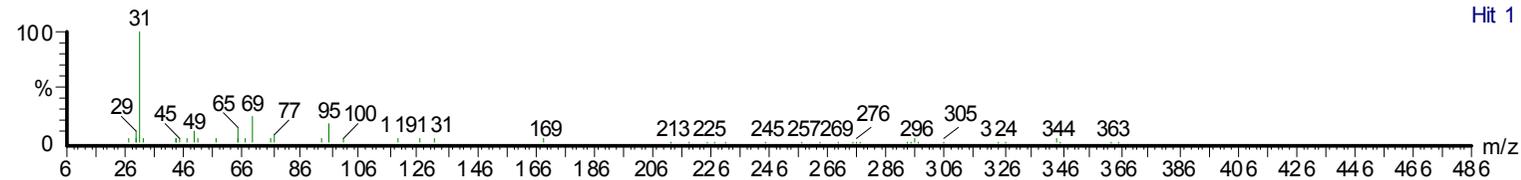
9.42e8



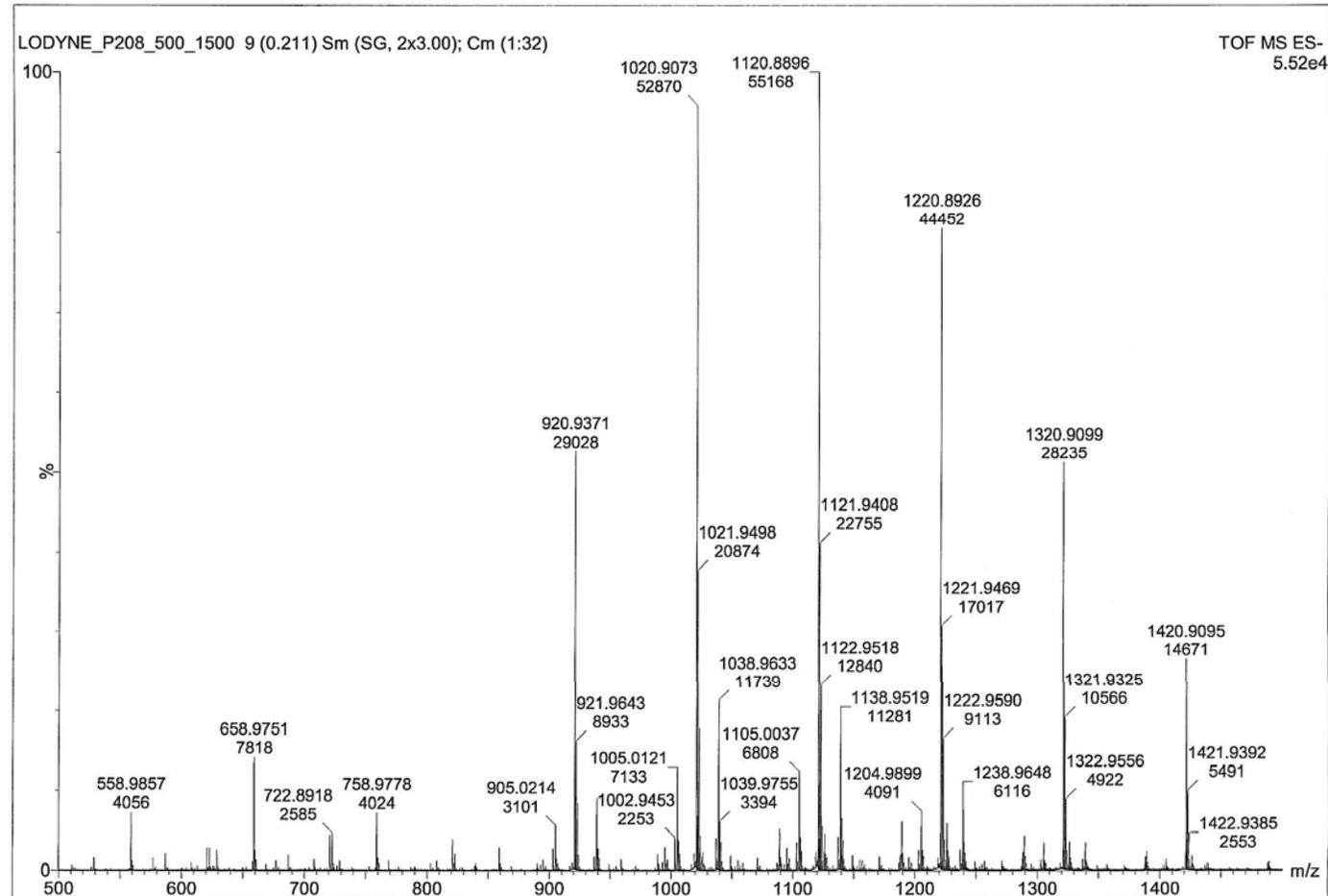
R:786

Nist 1345: 1H,1H,2H,2H-PERFLUOROCTAN-1-OL

Hit 1



# Vergleich zur ESI-MS: Lodyne 208E



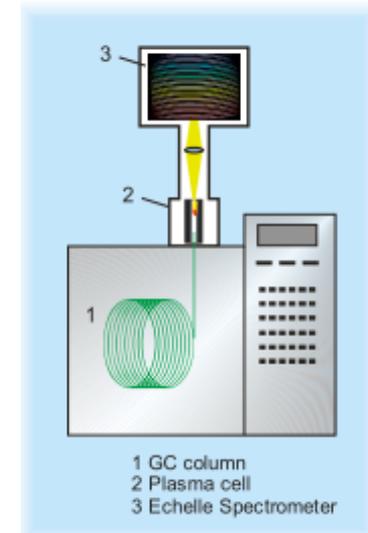
MS-Spektrum:  
QToF Ultima  
ESI- Modus  
Direct Loop  
Injection

## Messprinzip:

Purge&Trap-Sampler oder Flüssiginjektion an GC-EPED

Der EPED (Echelle plasma emission detector) basiert auf der Anregung von Atomen in einem Helium Mikroplasma bei Atmosphärendruck. Die Emissionslinien werden kontinuierlich durch einen Echelle-Polychromator aufgezeichnet.

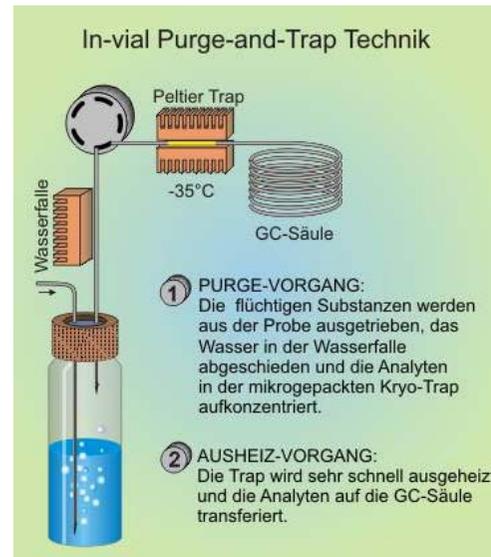
Detektorresponse ist element-, nicht aber molekülabhängig!



## Messgeräte / -bedingungen:

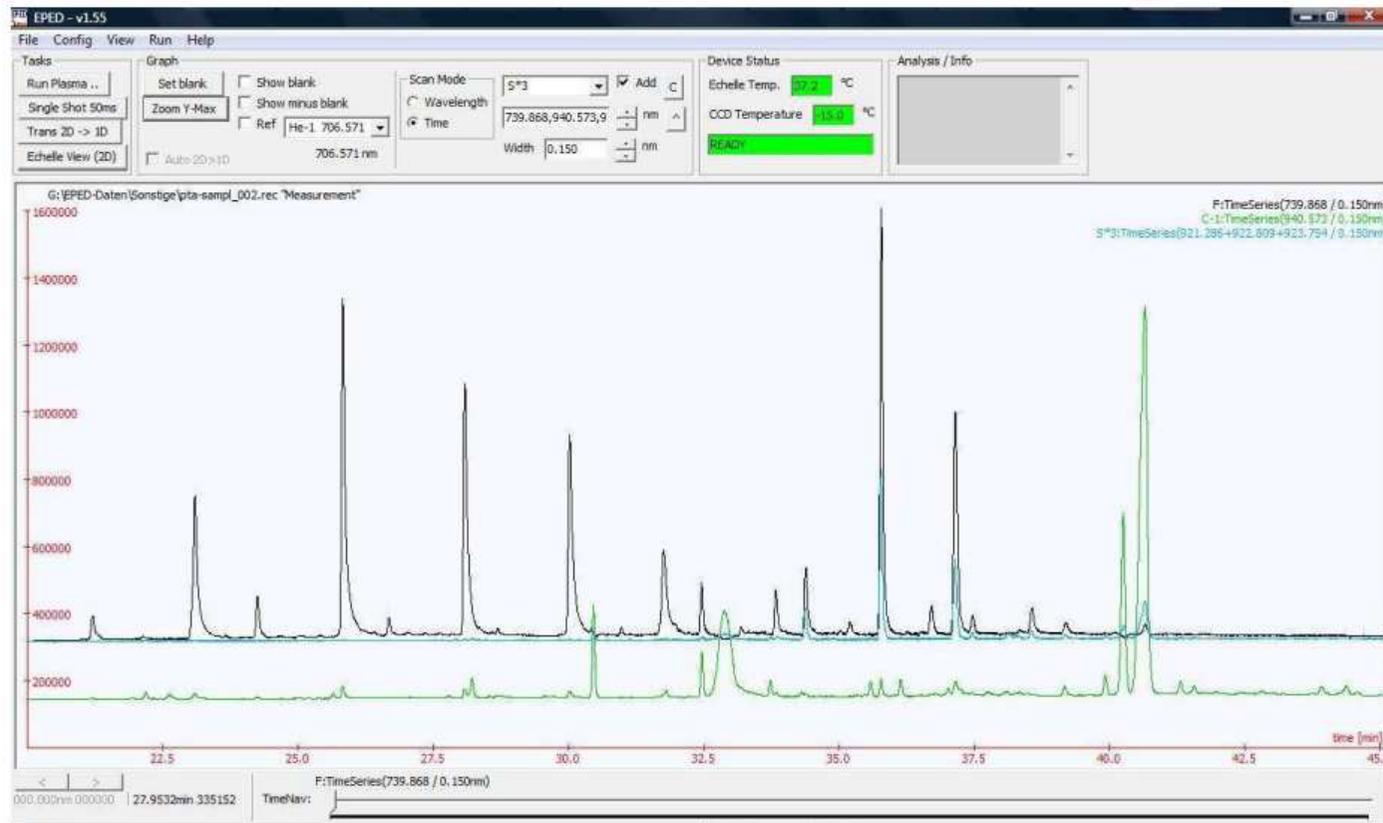
- GC-EPED (Agilent GC6890-EPED)
- Purge&Trap-Sampler (IMT VSP3000) oder Flüssiginjektion
- EPED (Echelle plasma emission detector) liefert parallel Kohlenstoff-, Fluor- und Schwefelspur.

## Messprinzip P&T:



Der **P&T-GC-EPED** ermöglicht die Bestimmung des Gesamtgehalts flüchtiger fluorierter Verbindungen (VFC?) bei gleichzeitiger Quantifizierung von Einzelkomponenten.

# GC-EPED



Kohlenstoff-, Fluor- und Schwefelspur einer Realprobe mit Kontamination durch FTOH und perfluorierte Thiole (FTSH)

# Screeningverfahren: Zusammenfassung

## **SSS (Gleitfunkenpektroskopie):**

Extrem schnelle Meßmethode mit transportablem Analysator. SSS liefert aber nur Ja/Nein-Informationen.

## **Wellenlängendispersive RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse):**

Liefert quantitative Informationen über Fluorgehalt der Oberfläche (D90= 1 µm). Unterscheidet nicht zwischen organischem und anorganischem Fluor.

## **Purge&trap-GC-EPED:**

Ermöglicht Bestimmung des Gesamtgehalts flüchtiger fluorierter Verbindungen bei gleichzeitiger Bestimmung von Einzelkomponenten (wie Fluortelomere)

## **Headspace-GC-MS:**

Verwendung von EI-Ionisierung liefert fluortypische, aber keine verbindungs-spezifischen Fragmente. Quantifizierung ist schwierig.

**Combustion Ion Chromatography:** Gesamt-Fluor, technisch aufwändig

**DART – MS:** Direct Analysis in Real Time, wenig verbreitet, keine Quantifizierung

**HPLC-MS:** Nur für spezifische, die HPLC-Quelle geeignete Verbindungen geeignet

---

## Messprinzip:

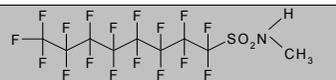
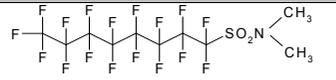
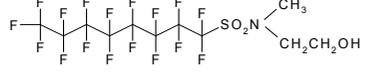
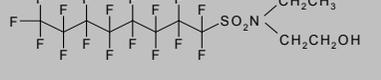
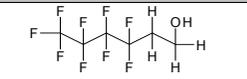
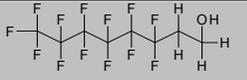
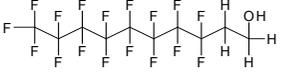
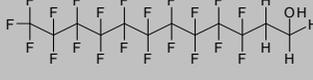
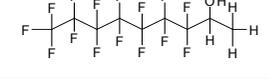
Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung  
mit positiver chemischer Ionisierung



## Messgeräte / -bedingungen:

- GC-MS (Thermo TSQ-7000)
- CI-Ion-Volumen
- Reaktandgas Methan

# Analysenverfahren GC-PCI-MS: Geeignete Verbindungen

Verbindung		Chemische Formel	Molekulargewicht	Strukturformel
N-MeFOSA	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	$C_9H_4F_{17}NO_2S$	513,17	
N,N-Me <sub>2</sub> FOSA	N,N-dimethylperfluoro-1-octanesulfonamide	$C_{10}H_6F_{17}NO_2S$	527,20	
N-EtFOSA	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	$C_{10}H_6F_{17}NO_2S$	527,20	
N-MeFOSE	2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamido)ethanol	$C_{11}H_8F_{17}NO_3S$	557,23	
N-EtFOSE	2-(N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)ethanol	$C_{12}H_{10}F_{17}NO_3S$	571,25	
FBET 4:2 FTOH	2-Perfluorobutyl ethanol (4:2-telomeralcohol)	$C_6H_5F_9O$	264,09	
FHET 6:2 FTOH	2-Perfluorohexyl ethanol (6:2-telomeralcohol)	$C_8H_5F_{13}O$	364,11	
FOET 8:2 FTOH	2-Perfluorooctyl ethanol (8:2-telomeralcohol)	$C_{10}H_5F_{17}O$	464,12	
FDET 10:2 FTOH	2-Perfluorodecyl ethanol (10:2-telomeralcohol)	$C_{12}H_5F_{21}O$	564,14	
7:2sFTOH	1-Perfluoroheptyl ethanol	$C_9H_5F_{15}O$	414,11	

# Analysenverfahren GC-PCI-MS: Extraktion + Probenaufbereitung

## **Feststoffproben:**

1. ASE-Extraktion mit DCM (oder mit Methanol)
2. Falls (wie bei fetthaltigen Proben) notwendig Proben-Cleanup:  
Zur Aufreinigung wird ein Phenomenex SPE-Säulchen des Typs Strata SI-1-Silica (55mm, 70Å) 500 mg, 3 ml, verwendet. Das Säulchen wird mit 2 ml Azeton und 2 ml n-Hexan vorgespült. Nachfolgend wird der gesamte Extrakt der Probe (n-Hexanextrakt) aufgegeben, je nach Menge muss er eventuell auf mehrere Säulchen aufgegeben werden. Einem Waschschrift mit 5 ml n-Hexan folgt die Elution mit 2 ml Azeton.
3. Einengen nur falls nicht vermeidbar, Cellulosefilter mit 0,45µm falls erforderlich

## **Luftproben:**

1. Geeignete Adsorberröhrchen zur Luftprobensammlung sind z.B. ISOLUTE ENV+ mit einer Bettmasse von 1000 mg des Herstellers Biotage
2. Extraktion erfolgt mittels DCM an der ASE
3. Einengen nur falls nicht vermeidbar, Cellulosefilter mit 0,45µm falls erforderlich



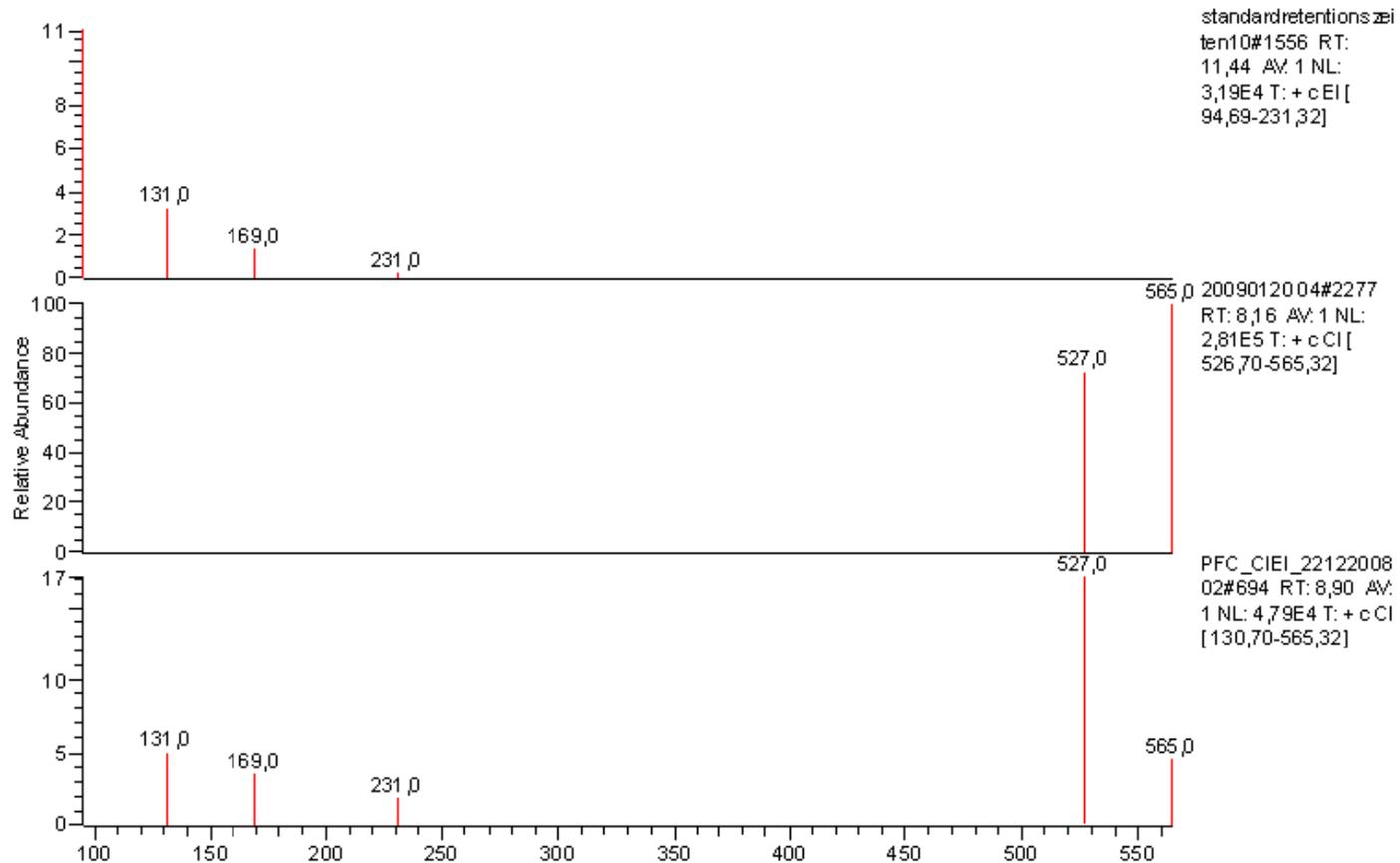
# GC-MS: EI-, Mixed CI/EI und CI-Spektren

## EI, CI- und CI/EI-Spektrum von 10:2 FTOH

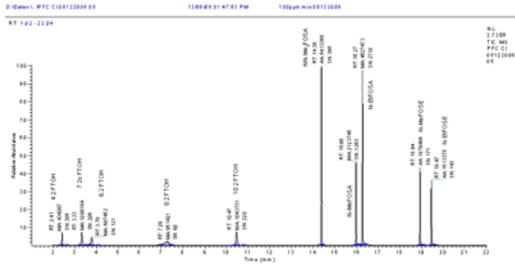
C:\XcaliburA...MFC\_CIE\_22122008 02

22.12.2008 15:43:01

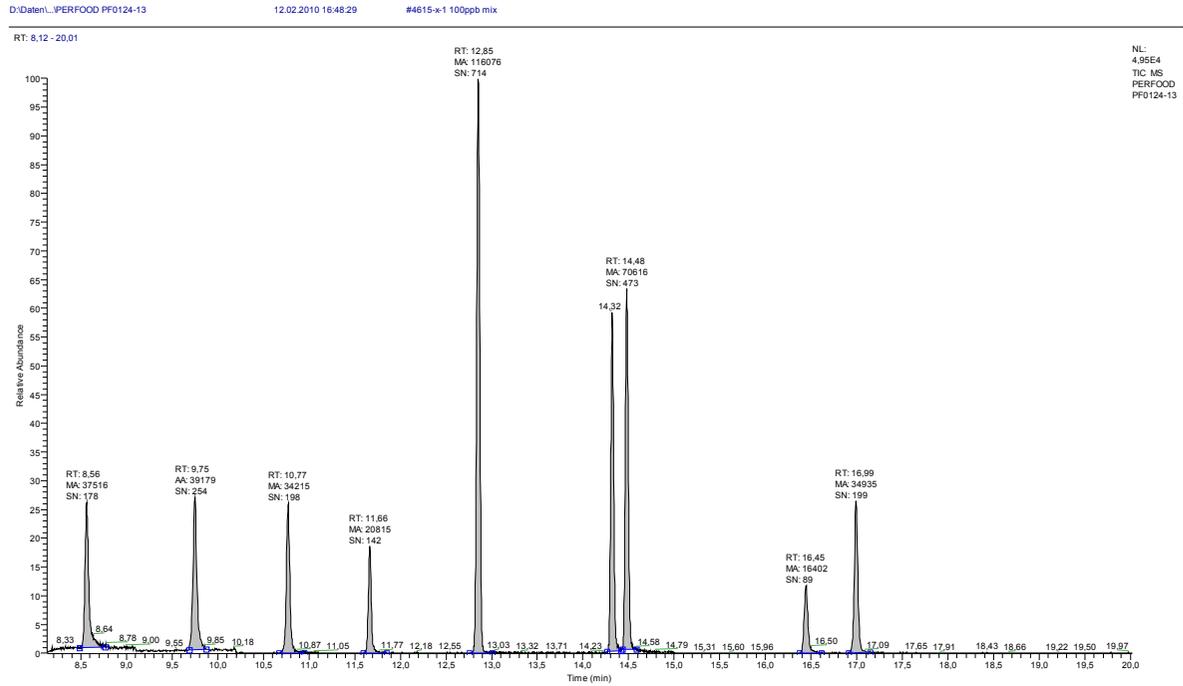
PFC\_CIE\_22122008 #4616-X-2



# GC-PCI-MS: FTOH, PFOSE, PFOSA



## Einfluß der GC-MS-Optimierung (100 ppb-Std)



## Messprinzip:

HPLC-Massenspektrometrie-Kopplung  
mit Electrospray-Ionisierung (ESI-)

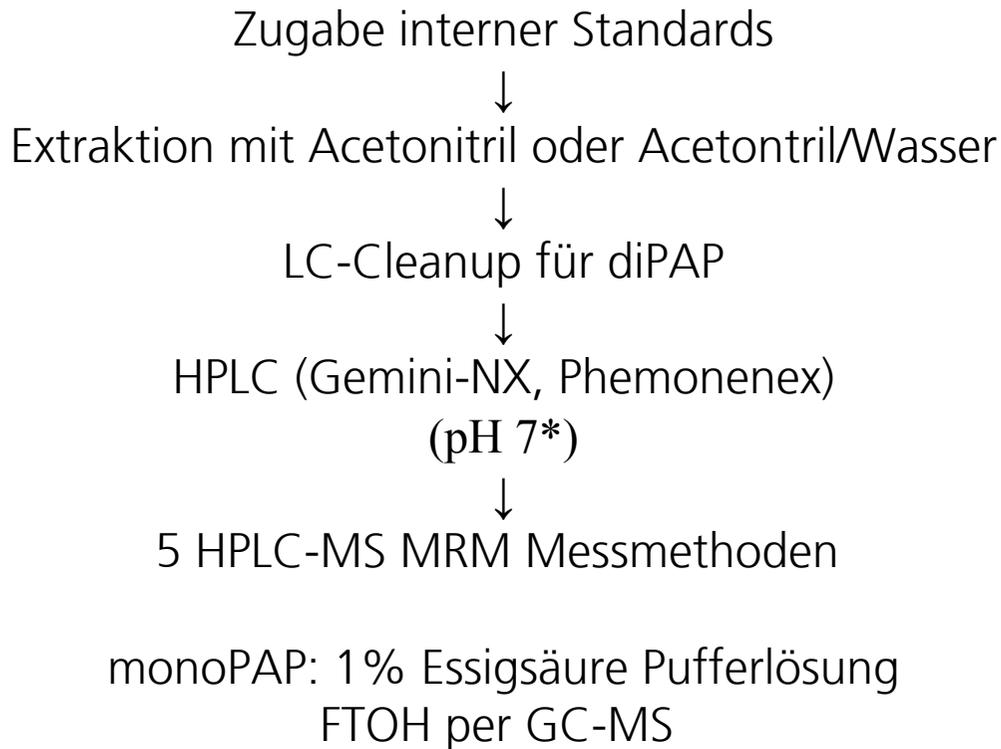


## Messgeräte / -bedingungen:

- HPLC-MS (Thermo TSQ Quantum oder Waters QToF Ultima)
- ESI-Quelle
- MRM-Modus

# Beispiel für HPLC-MS-Analytik: D'Eon et al. (2011)

## Vorgehensweise



Structure	Congeners Monitored	Acronym
Administered chemicals: Polyfluoroalkyl phosphoric acids (PAPs)		
	4 congeners x = 4, 6, 8, 10	x:2 monoPAP
	4 congeners x = 4, 6, 8, 10	x:2 diPAP
Intermediate metabolites: Fluorotelomer carboxylic acids (FTCAs)		
	4 congeners x = 4, 6, 8, 10	x:2 FTCA
	4 congeners x = 4, 6, 8, 10	x:2 FTUCA
	4 congeners n = 3 <sup>a</sup> , 5 <sup>a</sup> , 7, 9 <sup>a</sup>	n:3 FTCA
Phase II metabolites: Fluorotelomer sulfates and glucuronides		
	4 congeners x = 4 <sup>a</sup> , 6 <sup>a</sup> , 8, 10 <sup>a</sup>	x:2 FTOH-sulfate
	4 congeners x = 4 <sup>a</sup> , 6 <sup>a</sup> , 8, 10 <sup>a</sup>	x:2 FTOH-glucuronide
Final degradation products: Perfluorinated carboxylic acids (PFCAs)		
	8 congeners x = 3-10	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA

<sup>a</sup> No analytical standards available

# Beispiel für HPLC-MS-Analytik: D'Eon et al. (2011)

## Einsatz Interner Standards

- 13C4-PFBA (PFBA, PFPeA)
- 13C2-PFHxA (PFHxA, PFHpA)
- 13C4-PFOA (PFOA)
- 13C5-PFNA (PFNA)
- 13C2-PFDA (PFDA)
- 13C2-PFUnA (PFUnA)
- 13C2-6:2 FTCA (4:2 FTCA, 6:2 FTCA)
- 13C2-6:2 FTUCA (4:2 FTUCA, 3:3 FTCA, 4:2 FTOH-sulfat, 4:2 FTOHglucuronide, 6:2 FTUCA, 5:3 FTCA, 6:2 FTOH-sulfate, 6:2 FTOH-glucuronide)
- 13C2-8:2 FTCA (8:2 FTCA)
- 13C2-8:2 FTUCA (8:2 FTUCA, 7:3 FTCA, 8:2 FTOH-sulfate, 8:2 FTOH-glucuronide)
- 13C2-10:2 FTCA (10:2 FTCA)
- 13C2-10:2 FTUCA (10:2 FTUCA, 9:3 FTCA, 10:2 FTOH-sulfate, 10:2 FTOH-glucuronide).

Aufstockung erforderlich für

- 4:2, 6:2 and 10:2 FTOHsulfat, 4:2, 6:2 und 10:2 FTOH-glucuronid
- 3:3, 5:3 und 9:3 FTCA
- diPAP und monoPAP

# Beispiel für HPLC-MS-Analytik: Trier et al. (2011)

Common name	Tradename	Supplier	Used or present as	Structure	Composition	Measured structures
<b>FTOH</b> x:2 fluorocloner alcohols	Zonyl BA-L	Sigma Aldrich	Starting chemical for syntheses of fluoronomers and polymers		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH Solvent unknown	4:2, 6:2, 8:2, 10:2, 12:2, 14:2, 16:2
<b>monoPAPS</b> x:2 FTOH di-substituted phosphate surfactant	Synthesized sid.; no tradename <sup>1</sup>	U. of Toronto/ Chiron*	Food paper grease/water repellent; synthesis byproduct or degradation product of diPAPS		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO(O)O(H) <sub>2</sub>	4:2, 6:2, 8:2, 10:2
<b>diPAPS</b> x:2y:2 FTOH di-substituted phosphate surfactant or Disubstituted phosphate surfactants	Synthesized sid.; no tradename	U. of Toronto/ Chiron*	Food paper grease/water repellent (incl. Zonyl NF)		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO(O)H or NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> F + F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO(O)H NF: 19.5% solids; water UR: 100% solids	4:2/4:2, 6:2/6:2, 8:2/8:2, 10:2/10:2 (x+y)=12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34
	Zonyl NF <sup>2</sup> Zonyl UR <sup>2</sup> Zonyl FSE	Sigma Aldrich/ Mason/ Chiron*	Antisoling (paints/coatings), levelling and gloss and semirelease agent (waxes, adhesives), external lubricant (polymers), hair conditioning and rinse		FSE: 14% solids, 24% ethyleneglycol, 62% water	(x+y)=12, 14, 16, 18, 20, 22, 24
<b>triPAPS</b> x:2y:2z:2 FTOH tri-substituted phosphate surfactant	Present in diPAPS, industrial blends and in microwave popcorn migrates	Chiron*	Synthesis byproduct of diPAPS		[F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> PO(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> F	x:2y:2z:2 triPAPS having diPAPS of (x+y)=12, 14, 16, 18
<b>S-diPAPS</b> x:2y:2 FTOH di-substituted thioether phosphate surfactant	Present in microw. popcorn migrates. (Lodyne P208E)	-	Food paper grease/water repellent		[F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OPO(O)CH <sub>2</sub>	(x+y)=12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28
<b>SN-diPAPS</b> di(N-ethyl-2-perfluorooctane sulfonamido ethyl) phosphate	FC 807	Danish Vet. and Food Adm.	Food paper grease/water repellent		[F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> -P(O)OH	(x+y) = 16
<b>Alkyl-PAPS</b> Perfluoro alkyl organic phosphate	FF-807	Wuhan	Food paper grease/water repellent		Mixture of mono-, di- and tri-PAPS (as FC807): 100%	(x+y) = (12), 14, 16, 18, (20)
	3-(2-(perfluoroalkyl)ethylthio)propionate	Zonyl FSA	Sigma Aldrich	Levelling and gloss (paints/coatings, waxes, adhesives), mold release spray and CaSO <sub>4</sub> scale removal (polymers)...	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH 50% solids, 37.5% isopropylalcohol, 37.5% water	x = 4, 6, 8, 10, 12
<b>PPOS</b> Perfluorooctanesulfonate	T-PPOS (techn. mix)	Sigma Aldrich	Starting chemical for syntheses, degradation product of PPOS derivatives		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> S(O)(O)H >98%	x=8
<b>PFSA</b> Perfluoroalkylsulfonate, tetraethylammonium salt	FT-248	Wuhan	Starting chemical for syntheses, degradation product of PPOS derivatives		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)H	x = 4, 6, 8, 10
<b>PFOSF</b> Perfluorooctanesulfonate fluoride	FX-8	Wuhan	Starting chemical for syntheses		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> S(O)(O)F >90%	x=8
<b>PFOSA</b> Perfluorooctane sulfonamide	FOSA	Wellington	Intermediate chemical		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> S(O)(O)NH <sub>2</sub> 99%	x=8
<b>E-PFOSA</b> Perfluorooctane 1-sulfonamide N-ethyl ester	FF-09	Wuhan	Intermediate chemical		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> S(O)(O)NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> >95%	x=8
<b>Alkyl-PFOSA</b> <sup>4</sup> Alkyl perfluorooctanesulfonamide <sup>3</sup>	FC-10	Wuhan	Intermediate chemical		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> S(O)(O)N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH >90%	x=8 z=1,2
<b>Fluoroalkoxylate</b> Perfluoroalkyl polyoxyethylene alcohol	Zonyl FSN <sup>4</sup>	Sigma Aldrich	Teflon wetting aid (waxes/polishes/polymers), polystyrene coatings (coffee cups), deframer, levelling, gloss and wetting agents		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O) <sub>n</sub> H Zonyl FSN: 40% solids, 30% 2-Propanol, 30% water Zonyl FSO: 50% solids, 25% ethylene glycol, 25% water	x=6, 8, 10, 12, 14, y= 5,6,7,8, 9, 10,11,12,13, 14,15,16,17,18,19,20
<b>Fluoroacrylate</b>	Zonyl TM	Sigma Aldrich	For acrylic polymers; coatings of textiles, paper, leather; UV curable coatings, fire fighting agents and emulsifier for copolymers		F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O)O- ClCH=CH <sub>2</sub> Solvent unknown	x=5,6,7,8,9,10,11, 12,13,14... (cf. m/z 269, 319, 369, 419, ...919 are present)

Trier X, Granby K and Christensen J: Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. Environmental Science and Pollution Research: 1-13, 2011.

Im Rahmen der Studie gefundene polyfluorierte Verbindungen in Papieren für den Lebensmittelkontakt.

polyfluoropolyether (PFPE) di(monophosphate)	Fomblin HCP2 1000 <sup>5</sup>	EU Joint Research Council (Solvay Solexis)	Food paper grease/water repellent, antistatic and antimigrant in lipsticks, creams, hair conditioner Emulsifier/preservative-free systems, antimicrobial agent.		HO(O)OHPO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (O) <sub>n</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -(O)CF <sub>2</sub> -(O)CF <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OPO(O)H (O)OH, 93% difunctional content	No chromatographic separation
di (N-ethyl perfluoroalkyl) N-propionic acid	Lodyne 2000 (aqueous dispersion)	Danish Veterinary and Food Adm.	Food paper grease/water repellent etc.		[F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]-N-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH [F(CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> ][F(CF <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> ](C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N) Solvent unknown	(x+y)=16, 18, 20, 22, 24 (x+y) = 16, 18 (m/z 1138, 1238) and m/z 1193, 1293

## Schwächen der HPLC-MS-Analytik

Kritisch ist die bei der Elektrospray-Ionisierung des Eluenten auftretende Diskriminierung des Analyt-Signals durch gleichzeitig eluierte Matrix-Bestandteile. Ein Vergleich mit Referenz-Standardlösungen führt in diesem Fall zu einem Unterbefund.

Deshalb ist eine robuste Quantifizierung nur durch Verwendung eines **isotopenmarkierten internen Standards** oder einer **Aufstock-Kalibrierung** möglich.

Leider sind noch nicht für alle im Fokus stehenden Substanzen dieser Stoffklassen isotopenmarkierte Referenzsubstanzen kommerziell erhältlich, so dass oft auf die zeit- und kostenintensive Aufstock-Kalibrierung der Proben zurückgegriffen werden muss.

Im schlechtesten denkbaren Fall fehlen dafür sogar die **nativen Standards**.

# Zusammenfassung

- Zur Erkennung der technischen Anwendung fluorierter Verbindungen bei Produkten gibt es geeignete Screeningverfahren.

Diese Screeningverfahren ermöglichen teilweise auch die Quantifizierung (RFA, GC-EPED).

- Für FTOH, PFOSE und PFOSA gibt es eine robuste Analytik auf Basis von GC-PCI-MS
- HPLC-MS ist ohne Zweifel die Methode der Wahl für die Stoffklassen der Perfluoralkylsulfonsäuren (PFAS) und Perfluorcarbonsäuren (PFCA) mit den Hauptvertretern PFOS und PFOA. Allerdings ist für die Analytik unbekannter Vorläuferverbindungen die Selektivität der ESI-Quelle ein Nachteil.

In vielen Fällen fehlen native bzw. isotopenmarkierte Standards.

Dank



**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !**