



Stand der PFAS-Analytik, Nachweisgrenzen und Summenparameter

Dr. Manfred Sengl, Hanna Ulrich
LfU, Ref. 75/76

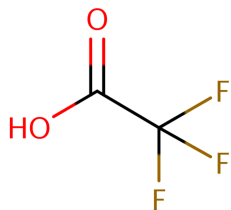
21.10.2021

Themen

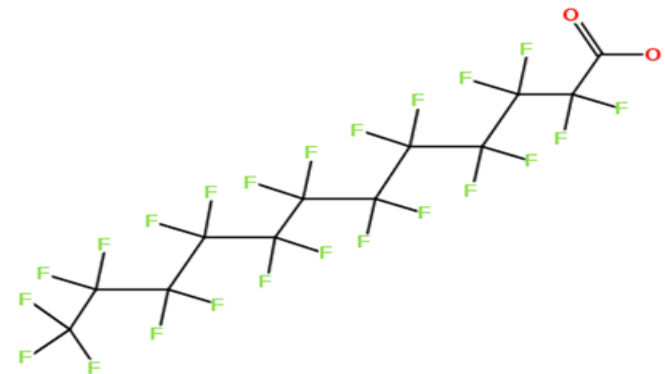
- Herausforderungen der PFAS-Analytik
- Genormte Analysenverfahren und aktuelle Normvorhaben
- Summenparameter: AOF, TOP-Assay
- Ausblick

Herausforderungen der PFAS-Analytik

- Große Stoffvielfalt, verschiedenste chemische Strukturen, Isomerengemische
- Große Polaritätsunterschiede von sehr polar (z.B. TFA) bis sehr unpolar (z.B. langkettige Perfluoralkancarbonsäuren)
- Sehr unterschiedliches Verhalten bei der Probenvorbereitung (z.B. starke Adsorption an Oberflächen möglich)
- Standardsubstanzen häufig nicht verfügbar
- Tensidähnliche Eigenschaften
- Verschiedenste Matrices
- Kein Universalverfahren möglich



Trifluoressigsäure



Perfluordodecansäure

Normen für PFAS in Wasser (LC-MS/MS-Verfahren mit Festphasenanreicherung oder Direktinjektion)

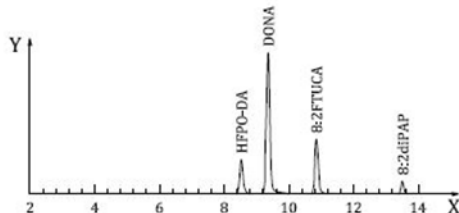
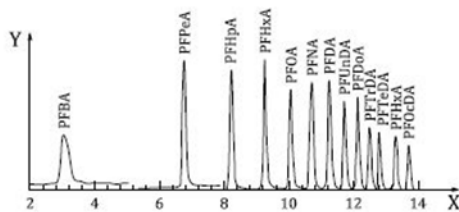
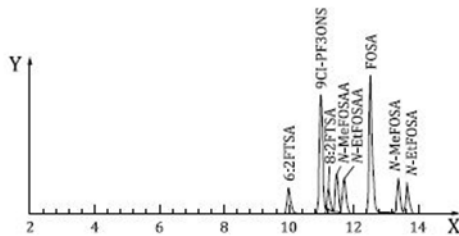
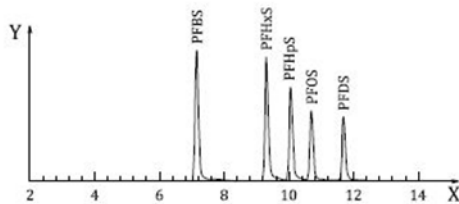
DIN 38407-42:2011-03

- 10 Einzelsubstanzen, untere Grenze des Arbeitsbereichs 10 ng/l
- Kap. 13.1 „Bei der Quantifizierung einzelner PFC wird nach dieser Norm nicht zwischen unverzweigten und verzweigten Isomeren unterschieden. Für die Auswertung wird die gesamte Peakfläche der detektierten Isomere eines Stoffes ermittelt und über die Kalibrierung der jeweiligen unverzweigten Verbindung ausgewertet.“

ISO 21675:2019-10

- 30 Einzelsubstanzen, untere Grenze des Arbeitsbereichs $\geq 0,2$ ng/l („for most compounds“)
- Kap. 1 Scope: „The compounds monitored by this method are typically the linear isomers.“
- D lehnte die Veröffentlichung als ISO und die Übernahme als Europäische Norm ab, weil der untere Arbeitsbereich im Normungsringversuch nicht erfolgreich validiert wurde.

Chromatographie von 30 Substanzen gemäß ISO 21675



- Analytik ab C4-Körpern (PFBA, PBFS) möglich
- Akeptable Laufzeiten
- Gute Peakformen für Carbonsäuren, Sulfonsäuren, alkylierten Sulfonsäureamiden, Phosphorsäureester
- Meist vergleichbare Nachweisempfindlichkeiten

Quelle: Grafik C.1, ISO 21675:2019-10

Parameterumfang gemäß EU Drinking Water Guideline 2020

Perfluoralkancarbonsäuren (C4-C13)	Perfluoralkansulfonsäuren (C4-C13)
Perfluorbutansäure (PFBA)	Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)
Perfluorpentansäure (PFPeA)	Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS)
Perfluorhexansäure (PFHxA)	Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)
Perfluorheptansäure (PFHpA)	Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)
Perfluoroctansäure (PFOA)	Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)
Perfluornonansäure (PFNA)	Perfluornonansulfonsäure (PFNS)
Perfluordecansäure (PFDA)	Perfluordecansulfonsäure (PFDS)
Perfluorundecansäure (PFUnDA)	Perfluorundecansulfonsäure (PFUnDS)
Perfluordodecansäure (PFDoDA)	Perfluordodecansulfonsäure (PFDoDS)
Perfluortridecansäure (PFTrDA)	Perfluortridecansulfonsäure (PFTrDS)

Grenzwerte

Summe der 20 Einzelparameter

0,1 µg/l

Summenparameter für PFAS

0,5 µg/l

Normungsprojekt für Trinkwasseranalytik

- DIN NA 119-01-03-02-21 AK „Bestimmung per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen (PFAS)“
- Normungsprojekt bei CEN genehmigt mit folgenden Empfehlungen
- Fokus auf Trink- und Rohwasser
- Durch Spezifizierung des Feststoffgehalts (< 0,5 g/l) soll dem Anwender ermöglicht werden, den Anwendungsbereich z.B. auf Oberflächenwasser durch weitergehende interne Validierung zu erweitern

Stand der Diskussion

- Erweiterung des Parameterumfangs um 9 Einzelsubstanzen, die in Umweltproben eine Rolle spielen
(4:2-FTS; 6:2-FTS; 8:2-FTS; FOSA; N-EtFOSAA; HFPO-DA; DONA, PFMPA, 9CI-PF3ONS)

Normungsprojekt für Trinkwasseranalytik

- Methode: Direktmessung mit large-volume-injection, Option der Anreicherung als normativer Anhang
- Summenbildung bei linearen und verzweigt-kettigen PFAS, Quantifizierung über die lineare Substanz

- Zeitplan
- Ende November Verteilung einer Vor-Norm
- Frühjahr 2022: Erste Vergleichsmessung mit allen Einzelparametern in niedrigen Konzentrationen
- Sommer 2022: Validierungsringversuch (Veranstalter IWW, Mülheim)
- Januar 2023: Veröffentlichung der europäischen Norm

Normen für PFAS in Feststoffen

- DIN 38414-14:2011-08 für Schlamm, Kompost und Boden
- 10 Einzelsubstanzen, untere Grenze des Arbeitsbereichs 10 µg/kg TM
- Validiert für Schlamm, Kompost und Boden – Methode ist grundsätzlich auf weitere Matrices übertragbar
- Ultraschallgestützte Extraktion mit MeOH, Extraktreinigung mittels SPE mit schwachem Anionenaustauscher, LC-MS/MS

- Neues Normungsprojekt in NL für Boden, Schlamm und Sediment
- 41 Einzelsubstanzen, Arbeitsbereich \geq unterer µg/kg TM-Bereich
- Wesentliche Abweichungen zu DIN 38414-14: AcCN als Extraktionsmittel möglich, Extraktreinigung u.a. mit Aktivkohle
- Ziel ist eine europäische Norm, Fertigstellung nicht vor 2023, wird dann voraussichtlich die DIN 38414-14 ersetzen

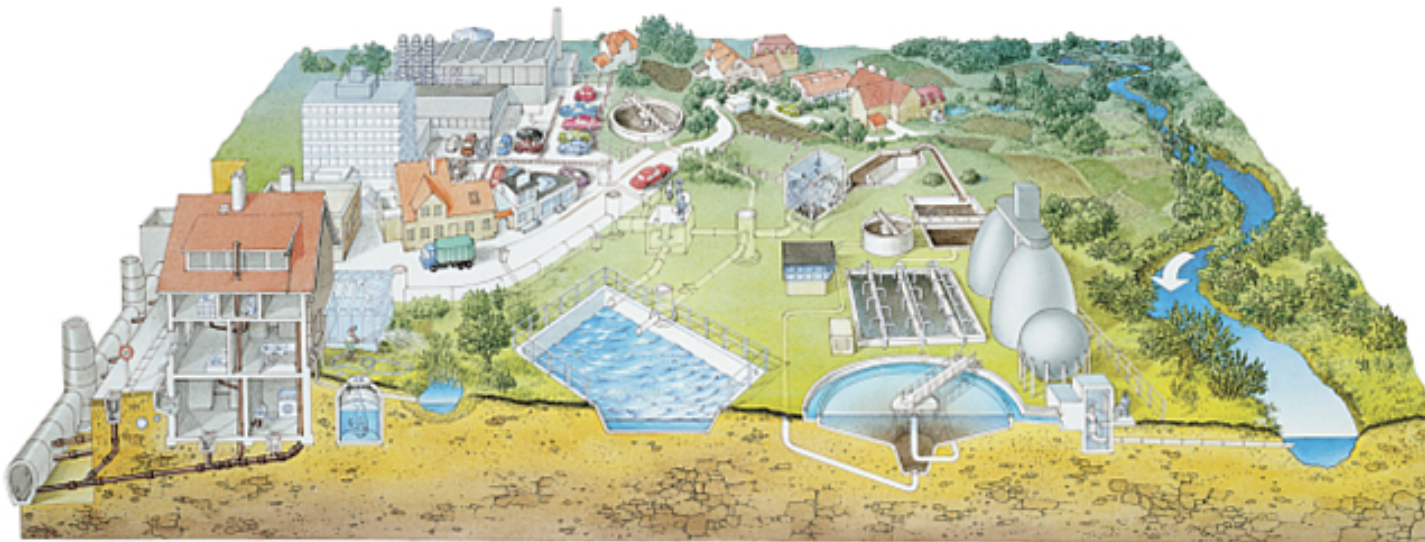
PFAS-Summenparameter

PFAS Master List der US EPA: aktuell 9252 Einzelstoffe
(https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/pfasmaster)

? ? ? ?
Polyfluorierte Vorläufer
(Precursor)
? ?


???

Perfluorierte
Verbindungen



Summenparameter - AOF

- AOF – Normungsverfahren weit fortgeschritten
- NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren – Combustion-IC (CIC)“
- Extraktion mit synthetischer Aktivkohle
- Entwurf DIN 38409-59:2020-11 liegt vor, Einsprüche wurden behandelt



NORM-ENTWURF | 2020-11

DIN 38409-59:2020-11 - Entwurf

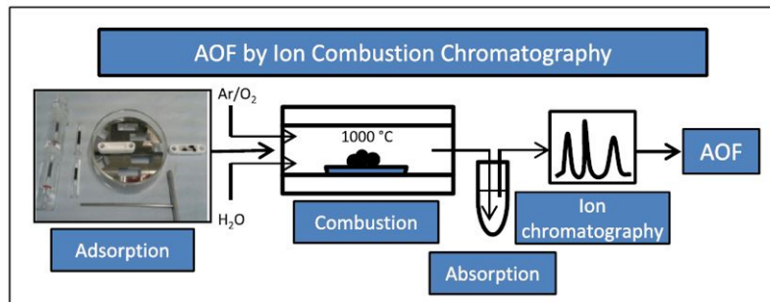
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 59: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOB, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59)

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die Einzel- beziehungsweise gemeinsame Bestimmung der organisch gebundenen Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod fest, die an Aktivkohle adsorbierbar sind.

- Validierungsringversuch befindet sich in der Auswertung
- Anwendungsbereich $\geq 2 \mu\text{g/l}$ AOF, angegeben als F

AOF – ausgewählte Ergebnisse aus Hessen

- Oberflächengewässer 2,3 bis 24,5 µg/l
- Kläranlagenabläufe 2,0 bis 8,5 µg/l
- (nur 15% der Proben < BG)
- Grundwasser 2,6 bis 6,1 µg/l
- (55% der Proben < BG)
- Abwasser aus der chemischen Industrie bis 555 µg/l, wovon mit target-Analytik nur 8,8 µg/l erklärt werden konnten



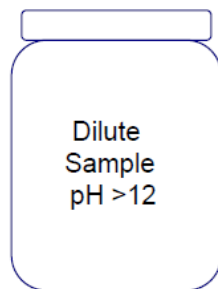
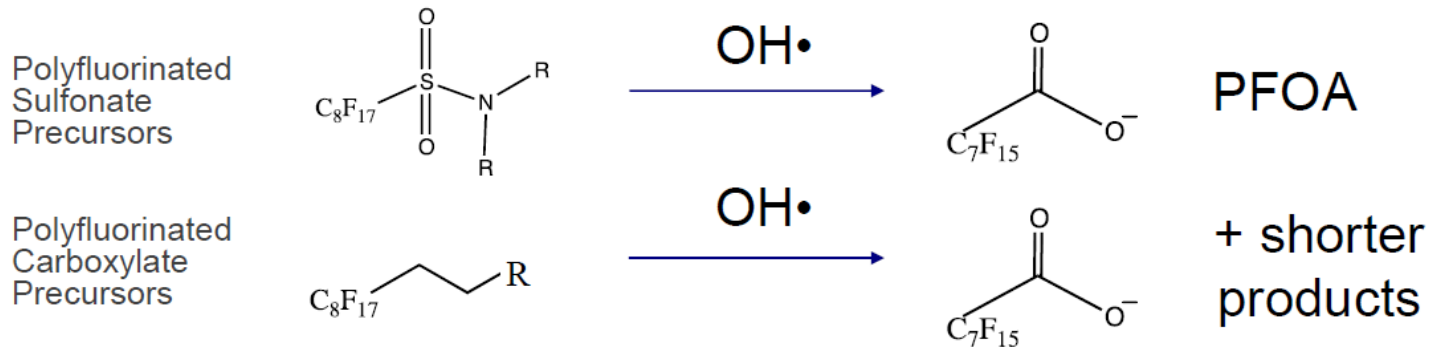
von Abercron et al., Science of the Total Environment 673 (2019), 384-391

Summenparameter - EOF

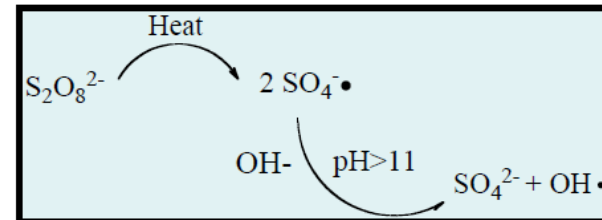
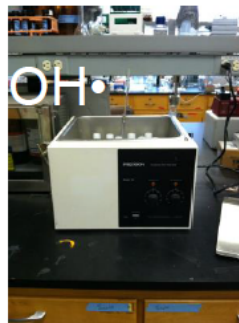
- Extrahierbares organisches Fluor
 - Keine genormte Methode, keine Normung bisher geplant
 - Extraktion mit geeignetem Lösungsmittel, ggf. Reinigung über SPE, combustion ion chromatography (CIC)
 - Je nach Matrix geeignetes Lösungsmittel frei wählbar
-
- AOF und EOF erfassen neben PFAS auch andere fluorhaltige organische Substanzen wie z.B. Arzneimittelwirkstoffe oder Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die inzwischen häufig CF_3 -Gruppen tragen

Total Oxidizable Precursor-Assay

- PFAS-Summenparameter für wässrige Proben und Feststoffproben
- Oxidative Umwandlung der Vorläuferverbindungen (Precursor) mittels OH-Radikale zu den messbaren Perfluorcarbonsäuren (PFCA)

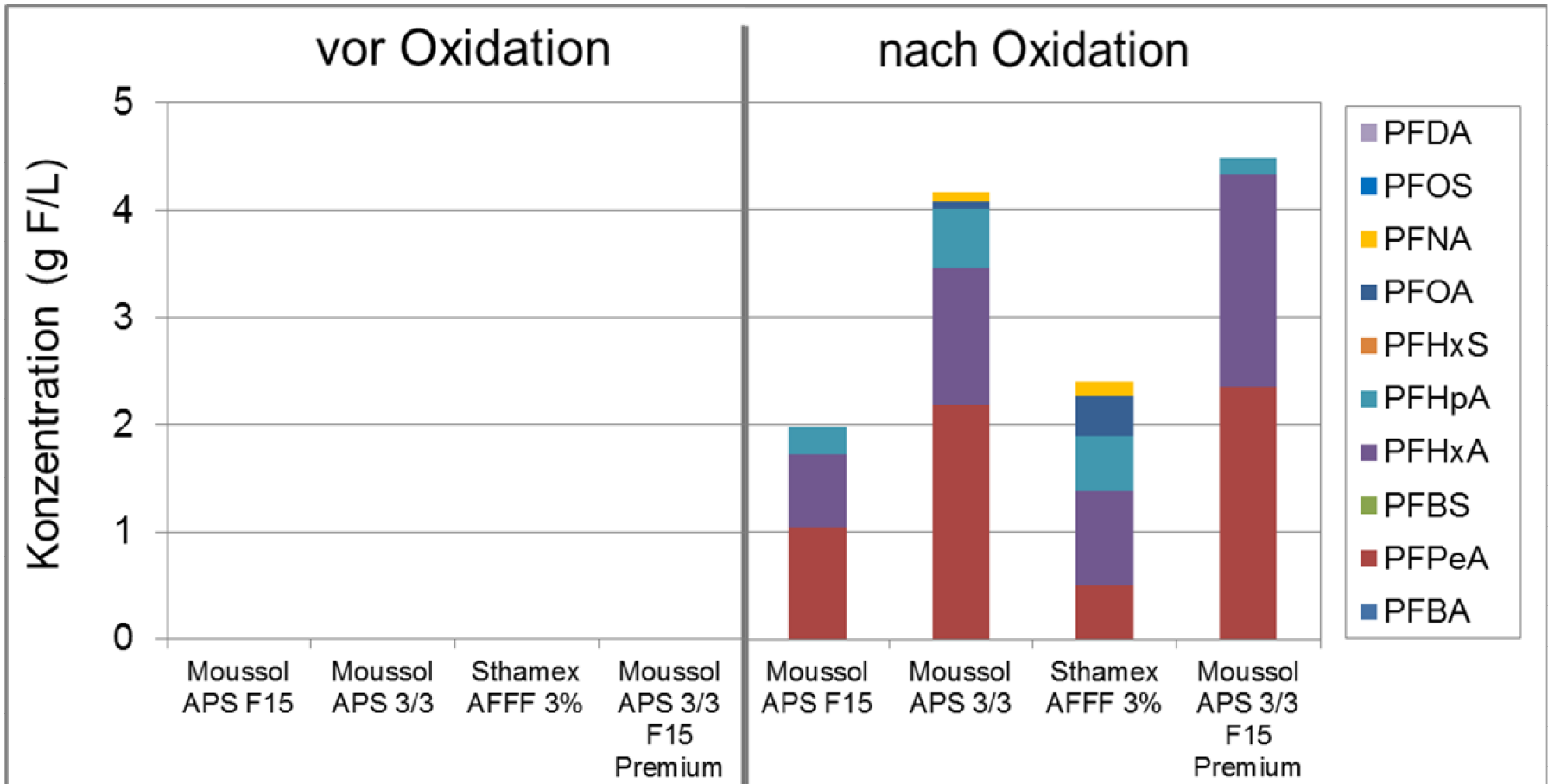


85 °C
NaOH + K₂S₂O₈



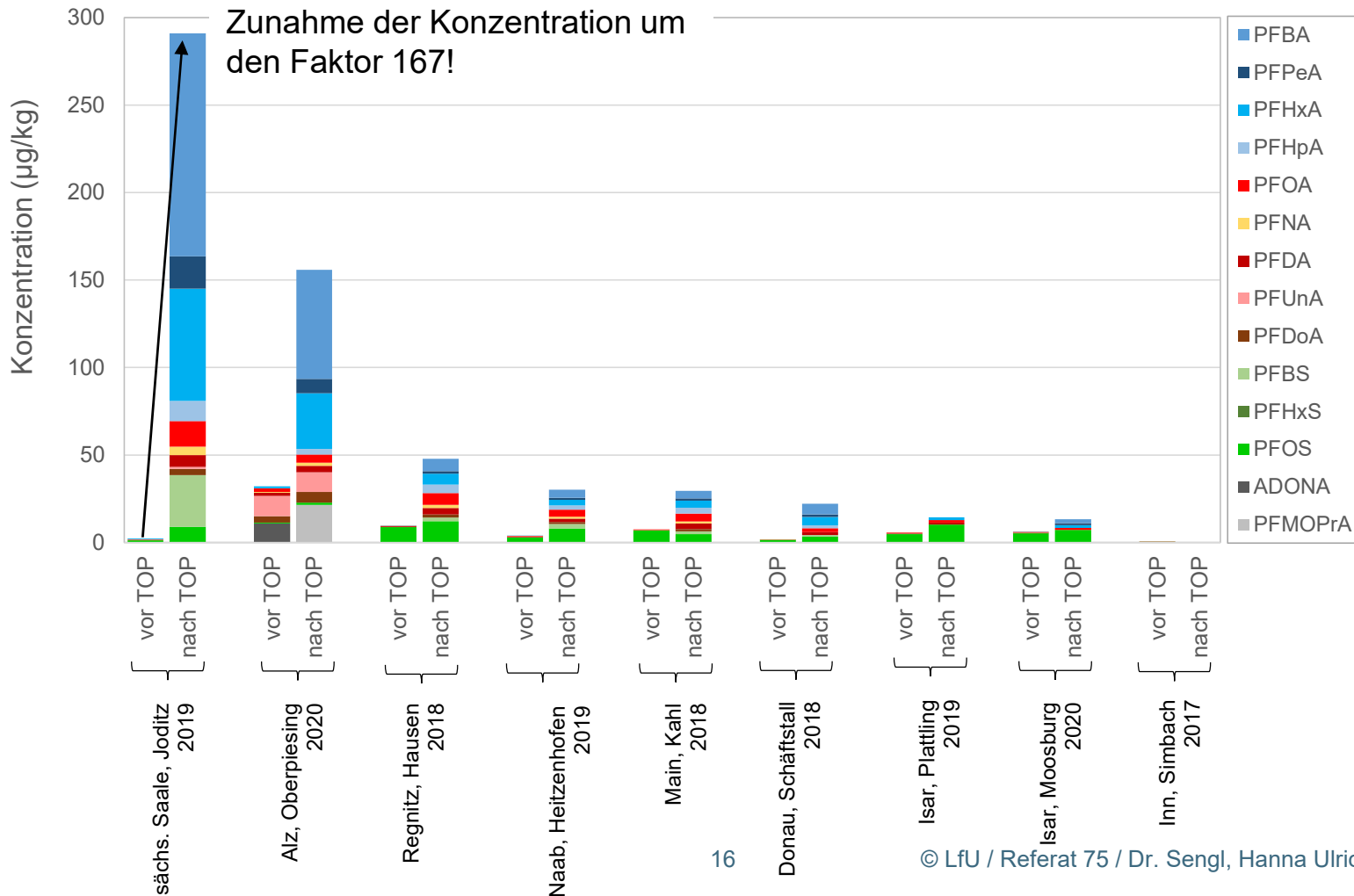
Total Oxidizable Precursor-Assay

Oxidation fluorhaltiger Feuerlöschmittel



Total Oxidizable Precursor-Assay

Oxidation von Sedimentproben der ÜMS (“dTOP” = Oxidation von Feststoff)



Total Oxidizable Precursor-Assay – hilfreich, aber kein Allheilmittel

- Summenparameter mit niedriger Bestimmungsgrenze: 1 – 10 ng/L
- Aber: kein Abbau der “Non-Precursor” (z.B. GenX, ..., ???)
 - werden mit TOP nicht erfasst
- Erfassung aller Abbauprodukte nur mit Anwendung verschiedener
Analysemethoden
 - TFA, PFPrA, PFMoPrA (Abbauprodukt von ADONA), ..., ???
 - Herausforderung für die Analytik

Zusammenfassung und Ausblick

- Es stehen genormte Verfahren für die PFAS-Einzelstoffanalytik in Wasser, Schlamm, Kompost und Boden zur Verfügung
- Die genormten Verfahren wurden bzw. werden aktualisiert – erweitertes Parameterspektrum, niedrigere Bestimmungsgrenzen
- Für sehr polare PFAS ist ein eigenes Analysenverfahren erforderlich
- Die große Stoffvielfalt kann analytisch nicht durch Einzelstoffanalytik abgedeckt werden
- Die Norm für AOF steht kurz vor der Fertigstellung
- Der TOP-Assay hat sich etabliert und wurde zuletzt auf Feststoffe angepasst
- Der Non-Target-Ansatz durch Messungen mit hochauflösender Massenspektrometrie wird verstärkt zum Einsatz kommen, um PFAS-Belastungen zu identifizieren