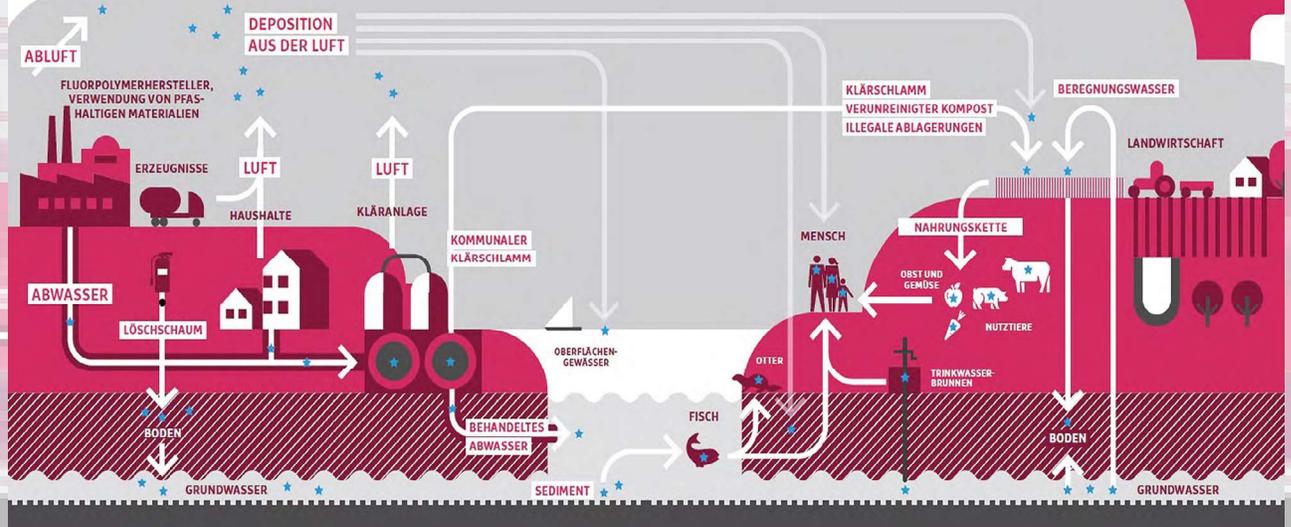


PFAS – Verbreitung über Luft, Wasser und Boden

Bislang bekannte Eintragspfade. Eintragsmengen nicht quantifiziert.



PFAS analytisch effizient und sicher im Griff

Laut EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 liegt der Summengrenzwert für 20 besonders besorgniserregende Per- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) bei 0,1 µg/L. Aus mancherlei Hinsicht könnte sich deren Analyse als Herausforderung erweisen. Allerdings lassen sich die gelisteten perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren auch vollständig automatisiert und damit höchst effizient, sicher und zuverlässig mittels Online-SPE und anschließender LC-MS/MS-Analyse bestimmen.

Von Dr. Thomas Brandsch

Es braucht mitunter eine Weile, um zu erkennen, dass bestimmte, auf den ersten Blick bahnbrechende synthetische Errungenschaften nicht nur nützlich, sondern auch gefährlich sein können. In die Kategorie chemisch problematischer Kunstprodukte fallen etwa die Persistenten Organischen Schadstoffe (POPs), die sich, einmal in die Freiheit entlassen, kaum mehr einfangen und bändigen lassen. Mutter Natur hat den Mitgliedern des sogenannten Dreißigen Dutzend nicht wirklich etwas entgegenzusetzen, und zwar weil sich die POP-Substanzen aufgrund des kreierte werkstofflich erwünschten Eigenschaftsprofils einer fotolytischen, hydrolytischen, oxidativen, reduktiven oder anderen bekannten Art von Transformation beziehungsweise Degradation weitestgehend entziehen. Was uns zu den Per- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) führt.

PFAS gehören zu einer Familie hochfluorierter anthropogener organischer Chemikalien mit besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften. Weil man mit ihnen Öl und Wasser abweisen oder Produkte hitzebeständig machen kann, kommen sie in zahlreichen Haushalts- und Industrieanwendungen zum Einsatz. Sie sind Bestandteil kommerzieller Erzeugnisse wie Kochgeschirr, Lebensmittelverpackungen, Teppiche, Reinigungsprodukte oder Feuerlöschschäume. PFAS weisen allerdings nicht alleine eine hohe thermische und chemische Stabilität auf.

Blick in den molekularen Kosmos

Die PFAS-Kohlenstoffkette ist hydrophob, die oft vorhandene Kopfgruppe hingegen hydrophil. Dieser amphiphile Charakter lässt den Rückschluss zu auf die Verwendung mancher PFAS als Tensid. Im Gegensatz

zu klassischen Tensiden besitzt die Kohlenstoffkette der PFAS allerdings zusätzlich einen lipophoben Charakter: Sie weist somit nicht nur Wasser ab, sondern ebenso Öl, Fett und Schmutz. Gleichzeitig sind PFAS ausreichend wasserlöslich, was dazu führt, dass sich Mitglieder dieser Verbindungsklasse sowohl in der Nahrungskette als auch in Grund-, Fließ- und Oberflächengewässern und damit in unseren wichtigsten Trinkwasserreservoirs anreichern können.

Nachweislich gefährlich

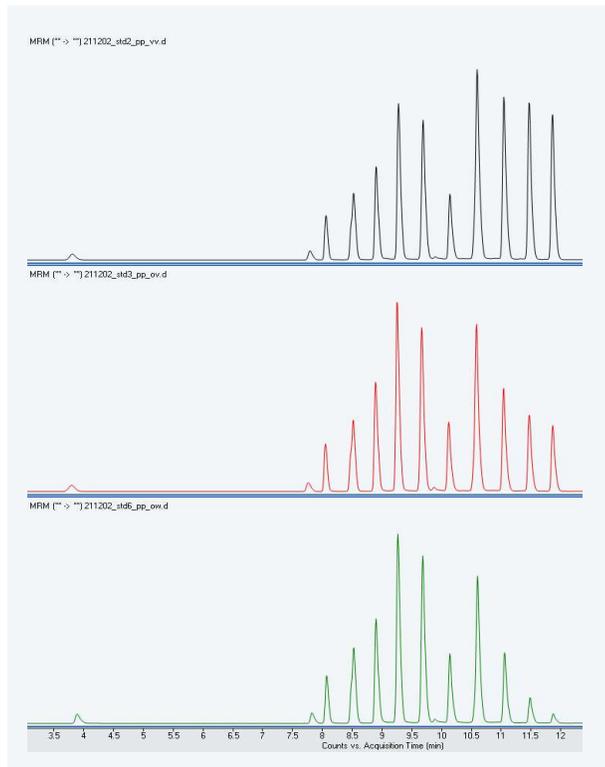
Man geht von geschätzt rund 4700 chemischen Stoffen aus, die zur Gruppe der PFAS zählen. Auf 20 davon hat die EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184, und zwar aufgrund ihrer Gefährlichkeit, ein besonderes Augenmerk gerichtet [1]. Die persistenten Chemikalien stehen unter dringendem Tatverdacht, Leberschäden, Schilddrüsenerkrankungen, Fettleibigkeit, Fruchtbarkeitsstörungen und Krebs auszulösen [2]. Aus diesem Sachverhalt resultieren Konsequenzen:

- Um das Risiko einer Beeinträchtigung durch potenziell belastetes Trinkwasser zu minimieren, definiert die EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 für die Summe aller PFAS einen Grenzwert von 0,5 µg/L.
- Für die Summe der in der Richtlinie gelisteten 20 PFAS beträgt die Höchstgrenze 0,1 µg/L.
- Für die Nachweisgrenze (LOD) bedeutet das: 30 ng/L für die Summe der 20 PFAS und 1,5 ng/L für die jeweils einzelne Verbindung.

Um die Belastung der Umwelt im Blick und Nachteile für Mensch, Tier und Umwelt so gering wie möglich zu halten, ist nicht allein Trinkwasser auf eine mögliche Kontamination mit relevanten PFAS zu untersuchen, sondern ebenso Grund-, Oberflächen- und Abwasser. Bei dieser Art von Probe ist in aller Regel, anders als bei Trinkwasser, mit einem hohen Matrix- respektive Schwebstoffanteil zu rechnen, was sich unweigerlich auf die Analyse auswirkt. Störende Stoffe abzutrennen, wird daher zu einer zentralen Aufgabe der Probenvorbereitung.

Festphasenextraktion im Fokus

Als Trenntechnik der Wahl nennt das Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DIN 38407-42) [2] die Festphasenextraktion (SPE). Ihrer anionischen Eigenschaften wegen erfolgt die Extraktion der Analyten über schwache Anionentauscherharze. Die Matrix wird von der SPE-Kartusche gespült und die Analyten unter Verwendung einer Ammoniaklösung in Methanol eluiert. Wie effizient die SPE und damit die Analyse verläuft, hängt nicht zuletzt davon ab, welche Art von Festphasenextraktionstechnik zur Anwendung kommt. Im Gegensatz zur herkömmlichen SPE, wie sie in der DIN 38407-42 beschrieben ist, nutzt die Online-SPE (GERSTEL-SPE^{XOS}) kleinere Kartuschen, aus denen sich das Eluat ohne Zwischen-



Wie wichtig das Nachspülen des Systems für die Wiederfindungsraten ist, sieht man am Vergleich der Chromatogramme von PFAS-Standardlösungen, erhalten durch Direktinjektion von 1 mL in das Online-SPE-LC-MS/MS-System. Im Bild mit kombiniertem Nachspülen von Vial, Spritze und Probenschleife (oben), ohne Nachspülen des Vials, aber mit Nachspülen von Spritze und Probenschleife (Mitte) sowie komplett ohne Nachspülen (unten).

Chemie der PFAS

Per- und Polyfluoralkylverbindungen sind rein synthetisch, von Menschenhand im Labor geschaffene Verbindungen. Sie entstammen chemischen Reaktionen, bei denen Wasserstoffatome unter anderem von Carbon- und Sulfonsäuren mit einer Kettenlänge von C₄ bis C₁₈ durch Fluoratome substituiert werden. Die für die Umwelt- und Lebensmittelanalytik relevanten PFAS lassen sich in zwei Stoffgruppen unterteilen: in perfluorierte Alkylsulfonate (PFAS) mit Perfluoroctansulfonat (PFOS) als bekanntestem Vertreter und perfluorierte Carbonsäuren (PFCA), deren namhaftester Repräsentant die Perfluorooctansäure (PFOA) ist. Unter den geschätzt 4700 anderen PFAS befinden sich ebenso basische, neutrale und nur poly- anstatt perfluorierte Substanzen.

schritt unmittelbar auf die HPLC-Säule übertragen lässt. Die Analyten werden nicht aliquotiert, sondern quantitativ zur Analyse gegeben, was zu besseren Nachweisgrenzen und einer Quantifizierung mit reduziertem Bedarf an Probenvolumen führt.

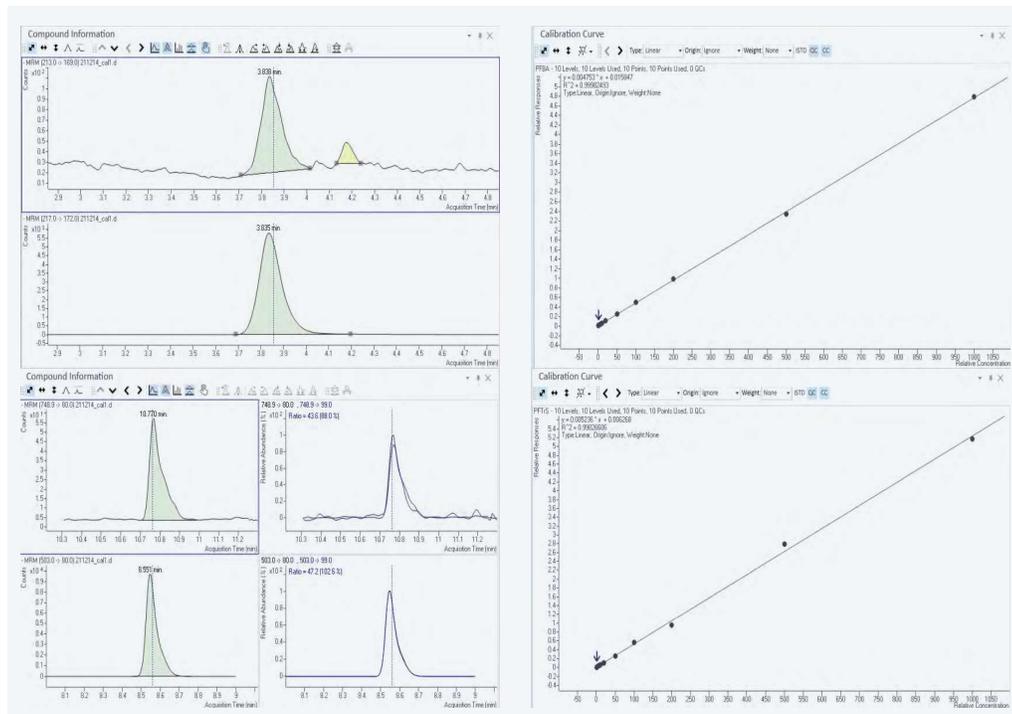
Online-SPE als Mittel der Wahl

Der Einsatz des GERSTEL-SPE^{XOS} in Kombination mit dem GERSTEL-MultiPurpose Sampler (MPS) trägt dafür Sorge, dass die PFAS-Analyse effizient und komfortabel verläuft. GERSTEL-SPE^{XOS} führt alle relevanten Arbeitsschritte der klassischen SPE-Probenvorbereitung automatisiert durch, gemeint sind das Konditionieren, Beladen, Spülen und Eluieren sowie den Tausch der Kartuschen. Der GERSTEL-MPS wiederum spült an den Oberflächen adsorbierte Rückstände der Probe aus den Probenwegen und dem Vial auf die Kartusche. Dadurch lassen sich, und zwar ohne große Mühen des Laborpersonals, störende Memoryeffekte auf ein absolutes Minimum reduzieren. Nach der Elution der Analyten entfernt SPE^{XOS} die Kartusche aus dem Flussweg der mobilen Phase und bereitet das System für die nächste Analyse vor, und zwar simultan zur HPLC-MS/MS-Analyse der vorangegangenen Probe. Die zeitliche Verschachtelung von Probenvorbereitung und Analysenlauf (PrepAhead-Funktion) führt zu einer maximalen Effizienz und einem hohen Probendurchsatz.

Details der SPE^{XOS}-Methode

Nach einer umfassenden experimentellen Phase führte die Methodenentwicklung zu einer, im Falle des Nachweises der in der EU-Wasserrahmenrichtlinie 2020/2184 gelisteten PFAS, überzeugenden Analysenlösung:

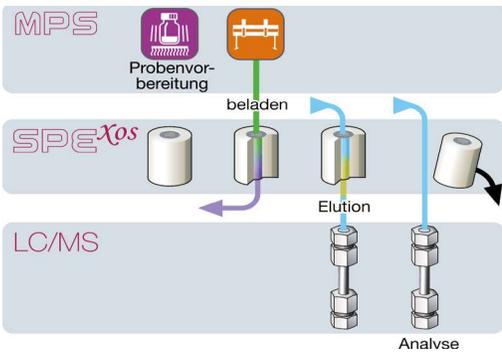
- Verwendet wurde ein HPLC-MS/MS-System von Agilent Technologies (1260 Infinity II LC und ULTIVO LC/TQ MS), das angebunden war an einen GERSTEL-MPS mit SPE^{XOS}, der alle Schritte der Probenvorbereitung (zeitlich verschachtelt zur HPLC-MS/MS-Analyse), einschließlich des Wechsels der SPE-Kartuschen (SPE^{XOS} Polymer WAX, 25-35 µm) und Probenaufgabe vollständig automatisiert durchführte.
- Die Elution der Analyten wurde mit 0,25 % Ammoniak in Methanol durchgeführt, die Trennung (Dauer: 15 min) der Analyten realisiert über eine Poroshell 120 EC-C18, 3,0 x 100 mm, 2,7 µm (Agilent Technologies) mit einem Lösungsmittelgradienten (Wasser mit 0,1 % Ameisensäure und Methanol mit 0,25 % Ammoniak und 0,05 % Ameisensäure). Die Flussgeschwindigkeit betrug 0,6 mL/min.
- Detektiert wurde im dynamischen Multiple-Reaction-Monitoring-Modus (dMRM). Für jede Zielverbindung und jeden isotopenmarkierten internen Standard (ISTD) wurden zwei MRM-Übergänge ausgewählt, ein Quantifier und ein Qualifier (mit Ausnahme von PFBA und PFPeA, für die nur ein Übergang verfügbar war).



Erfolgreiche Anwendung in der Praxis

Dass sich die Online-Kopplung von SPE^{XOS}, MultiPurpose Sampler (MPS) und HPLC-MS/MS-System bei der Bestim-

Die Kalibrierung wurde mit reinem Wasser durchgeführt, das mit einer Lösung versetzt war, die alle 20 PFAS (Carbon- und Sulfonsäuren von C₄ bis C₁₃) im Bereich von 1–1000 ng/L enthält. Jeder Referenzlösung und Probe wurde eine Mischung aus massenmarkierten internen Standards zugesetzt. Alle Kalibrierkurven waren in diesem Bereich linear mit R2 > 0,998. Beispielkurven für die zuerst und zuletzt eluierenden Verbindungen (PFBA und PFTrDS) sind dargestellt.



Funktionsprinzip der Online-SPE mit automatischem Kartuschenwechsel



mung der von der EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 gelisteten PFAS bewährt, zeigen die Validierungsergebnisse. Um die Tauglichkeit der Methode und die Richtigkeit der Bestimmung zu zeigen, wurden sowohl Trinkwasser aus der Leitung als auch Oberflächenwasser aus der Ruhr mit zwei Konzentrationsstufen (5 und 100 ng/L) dotiert und wiederholt gemessen. Die Ergebnisse der fünffachen Bestimmung der Proben zeigten nur geringe Konzentrationen einiger kurzkettiger PFAS (unter 10 ng/L). Dieses Ergebnis wurde auch durch die in den niedrig dotierten Proben gemessenen Konzentrationen bestätigt, bei denen die Richtigkeit zwischen 90 und 110 % lag, mit Ausnahme von PFPeA, mit einer Richtigkeit von etwa 70 %. Die hoch dotierten Proben ergaben für alle Verbindungen eine Richtigkeit von 70 bis 130 % sowie eine relative Standardabweichungen mit einem Median von 2,6 % und einem Maximum von 8,6 %, was die gute Leistung der vorgestellten Online-SPE-Methode verdeutlicht.

Was am Ende zu sagen bleibt

Das hier vorgestellte Online-SPE-LC-MS/MS-System ermöglicht die vollautomatische Bestimmung der in der EU-Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 gelisteten 20 PFAS-Verbindungen im niedrigen ng/L-Bereich sowie auch nach der in DIN 38407-42 beschriebenen Methode. Mehrwerte der applikationsspezifischen Analysenlösung spiegeln sich in der vereinfachten Probenhandhabung, einem sehr geringen Lösungsmittelverbrauch und einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Resultate wider. Hinzukommt, dass die eingesetzten Wasserproben vor der Analyse nicht filtriert werden müssen. Durch Spülen des Probenfläschchens mit Methanol werden an der Glasoberfläche adsorbierte PFAS-Verbindungen sowie feine Sedimentpartikel auf die SPE-Kartusche übertragen. Die an den Partikeln adsorbierten PFAS-Verbindungen lassen sich desorbieren und in die Analyse einbeziehen.

Die weiteren Aussichten

In Kürze wird die hier nur in Auszügen beschriebene PFAS-Analyse in einer GERSTEL-Application Note publiziert. Sie lässt sich auf Wunsch per E-Mail an info@gerstel.de, Stichwort PFAS-AppNote 2022, an-

fordern. Weiterführende Informationen erhalten Sie auch auf unserem Messestand auf der analytica in München, Halle A1, Stand 319. Wir freuen uns auf Ihren Besuch.

REFERENZEN

- [1] RICHTLINIE (EU) 2020/2184 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung).
- [2] DIN 38407-42 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Mitbestimmbare Stoffe (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC/MS-MS) nach Festflüssig-Extraktion (F42). Ausgabe 2011, März 2011.

Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ): erhalten nach sechsfacher Injektion von 1 mL Null-Blindwasserprobe in das Online-SPE^{Xos}-LC/MS-System gemäß DIN 32645.

Substanz	Kürzel	Formel	LOD [ng/L]	LOQ [ng/L]
Perfluorbuttersäure	PFBA	C ₄ HO ₂ F ₇	0.4	1.2
Perfluorpentansäure	PFPeA	C ₅ HO ₂ F ₉	0.1	0.3
Perfluorhexansäure	PFHxA	C ₆ HO ₂ F ₁₁	0.3	0.8
Perfluorheptansäure	PFHpA	C ₇ HO ₂ F ₁₃	0.2	0.5
Perfluoroctansäure	PFOA	C ₈ HO ₂ F ₁₅	0.4	1.2
Perfluornonansäure	PFNA	C ₉ HO ₂ F ₁₇	0.2	0.5
Perfluordecansäure	PFDA	C ₁₀ HO ₂ F ₁₉	0.2	0.5
Perfluorundecansäure	PFUnDA	C ₁₁ HO ₂ F ₂₁	0.3	0.8
Perfluordodecansäure	PFDoDA	C ₁₂ HO ₂ F ₂₃	0.3	0.9
Perfluortridecansäure	PFTTrDA	C ₁₃ HO ₂ F ₂₅	0.4	1.1
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	C ₄ HO ₃ F ₉ S	0.2	0.5
Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	C ₅ HO ₃ F ₁₁ S	0.1	0.4
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	C ₆ HO ₃ F ₁₃ S	0.2	0.5
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	C ₆ HO ₃ F ₁₅ S	0.1	0.3
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	C ₈ HO ₃ F ₁₇ S	0.2	0.5
Perfluornonansulfonsäure	PFNS	C ₈ HO ₃ F ₁₉ S	0.2	0.5
Perfluordecansulfonsäure	PFDS	C ₈ HO ₃ F ₂₁ S	0.4	1.3
Perfluorundecansulfonsäure	PFUnS	C ₈ HO ₃ F ₂₃ S	0.3	1.0
Perfluordodecansulfonsäure	PFDoS	C ₈ HO ₃ F ₂₅ S	0.5	1.4
Perfluortridecansulfonsäure	PFTTrS	C ₈ HO ₃ F ₂₇ S	0.3	0.9