

Analytik von PFC-Komponenten

Chromatografie, Anreicherung und neue
Trenntechniken

Dr. Claus Schlett
Westfälische Wasser- und Umweltanalytik GmbH
Gelsenkirchen

Stoff-Klassifizierung (UBA 2007)

kurzkettige, gasförmige Fluorkohlenwasserstoffe

Fluororganische Verbindungen C_4-C_{14}

Perfluorcarbonsäuren - Hauptkomponente PFOA

Perfluorsulfonsäuren - Hauptkomponente PFOS

Fluortelomeralkohole

langkettige, feste Fluorpolymere (Polytetrafluorethylen = PTFE)

Teflon®, Gore-tex®

formbar, wasserabweisend, chemikalienresistent,
thermisch stabil

fluorierte Polymere, Gerüst ohne Fluor, kurze
perfluorierte Nebenarme

wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften

Perfluorierte Tenside

Fluororganische Verbindungen C₄-C₁₄

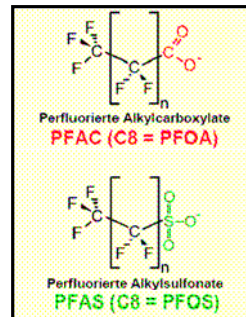
Perfluorcarbonsäuren - Hauptkomponente **PFOA**

Perfluorsulfonsäuren - Hauptkomponente **PFOS**

grenzflächenaktive Eigenschaften

=

Perfluortenside (PFT)

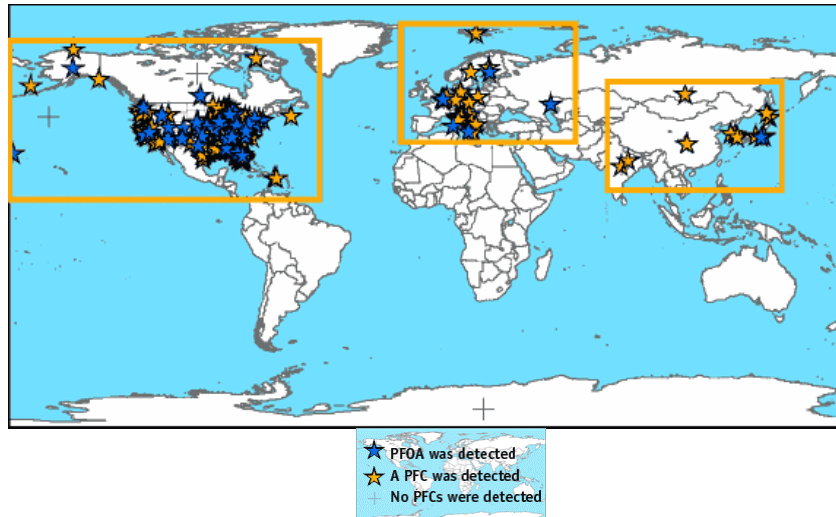


Quelle: Lange 2006

Anwendungsgebiete, Eintragspfade

- **Emulgator bei der Herstellung von Teflon (PFOA)**
Pyrolyseprodukt bei Überhitzen, Prozessemission und Verunreinigung in Endprodukten
- **Oberflächenmodifizierung, Papierveredlung, Spezialchemie (PFOS)**
Textilien, Teppiche, Ledermöbel, Papier und Verpackungen, Farben
- **Feuerlöschschäume (PFOS)**
- **Tenside (PFOS)**
Galvanische Bäder, Foto- und Halbleiterindustrie, Medizintechnik, Pflanzenschutzmittel, Kosmetika...
- **Abbau von flüchtigen Vorläuferverbindungen**
Eintrag aus der Luft

PFC Weltweit



Analytik von PFC

- Technologie-Zentrum Wasser, Karlsruhe
- Umweltbundesamt Österreich
- Zoology Dept. National Food Safety Center and Center for Intergrative Toxicology
- Hygiene-Institut der Universität Bonn
- Applikationen von Geräteherstellern
- EPA
- ISO/WD 25101

Bisherige Analytik

- Wasservolumen: 0,1 – 6 L Wasserprobe
- Festphasenanreicherung (z.B. Oasis HLB, Env +, Strata X, Kieselgel RP-C₁₈)
- LC-Chromatographie an RP-C₁₈
- Detektion MS/MS
- Nachweisgrenzen: ab 5 pg/L (!)

Klärungsbedarf bei der PFC-Analytik

- Bezugsquellen von Standards
- Chromatografie von PFOA/PFOS u.a.m.
- Ursachen von Blindwerten
- Anreicherung unter verschiedenen Bedingungen
- Quantifizierung

Analyseneinheiten



Bezugsquellen von PFC-Standards

- ABCR GmbH Co. KG www.abcr.de
- Campro Scientific GmbH www.campro.eu
- LGC Promochem GmbH www.lgcpromochem.com
- Wellington Laboratories Inc. www.well-labs.com

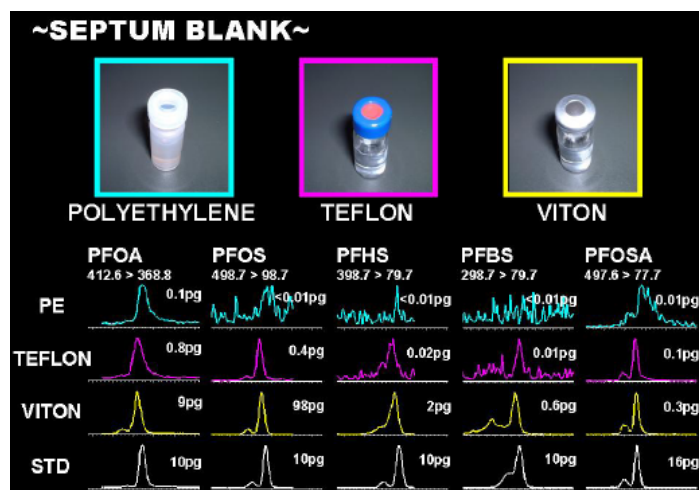
(über LGC bzw. Campro)

Blindwerte

Blindwertprobleme durch z.B.

- » Teflon-Schläuche
- » Lösemittelfilter
- » Septen
- » Inserts
- » Pumpenköpfe
- » Dichtungen ("PEEK")

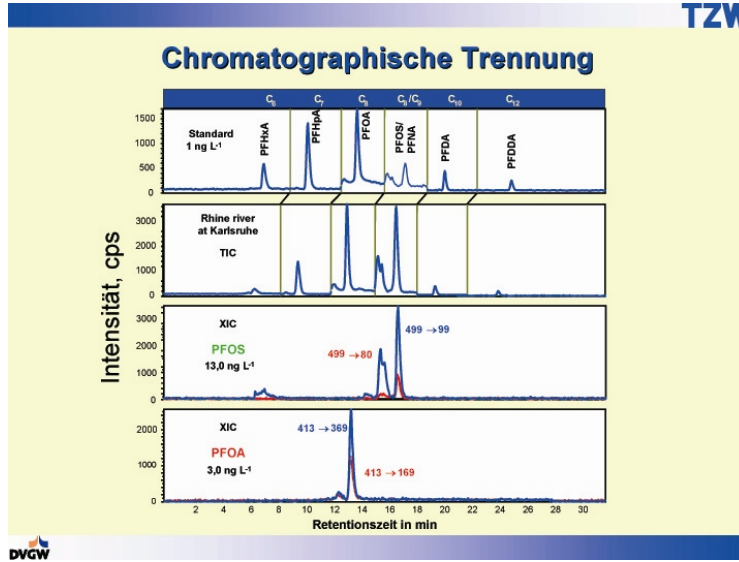
Beitrag von Septen zu Blindwerten



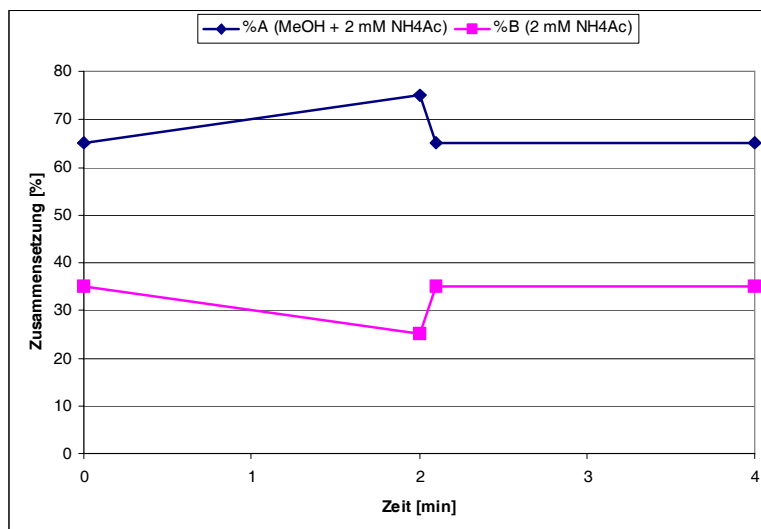
Quelle: Gesa 2004

PFC mittels konventioneller LC-Trennung

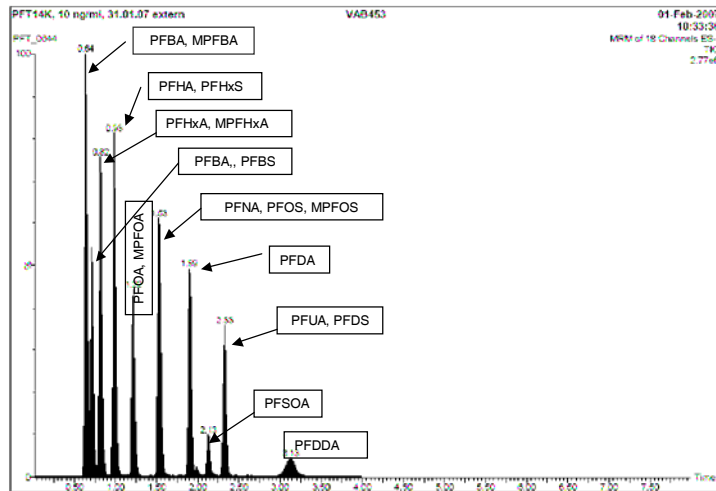
TZW



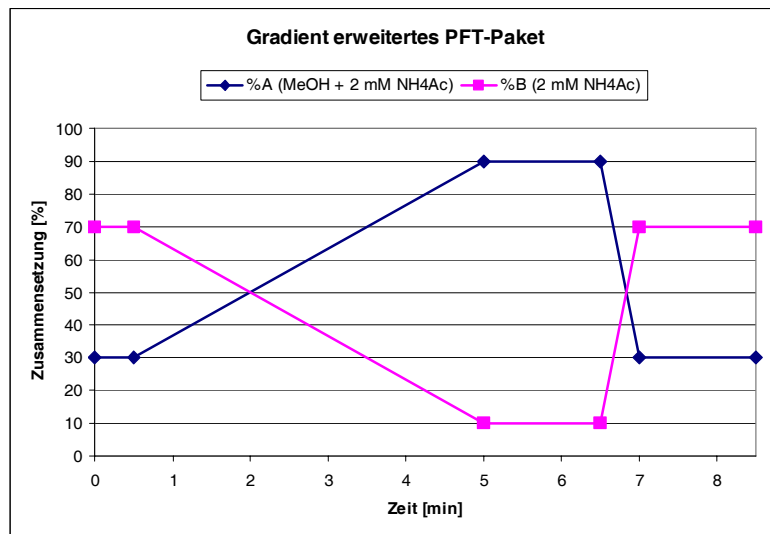
LC-Gradient zur Bestimmung von PFOA/PFOS



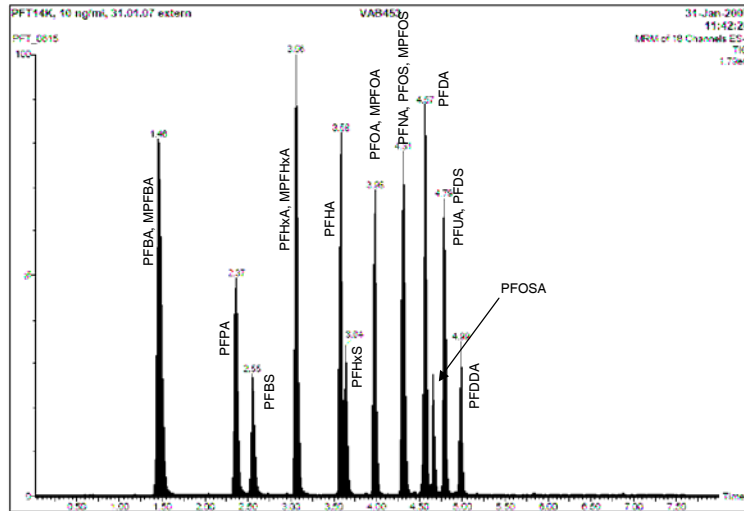
PFT-Chromatogramm UPLC: 65 – 75 % MeOH/ 2 mM NH₄Ac



LC-Gradient zur Bestimmung von PFC

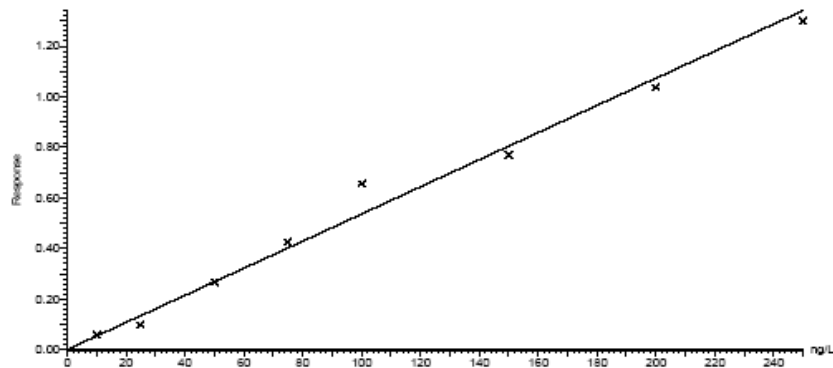


PFT-Chromatogramm mit UPLC: 30-90 % MeOH/ 2 mM NH₄Ac



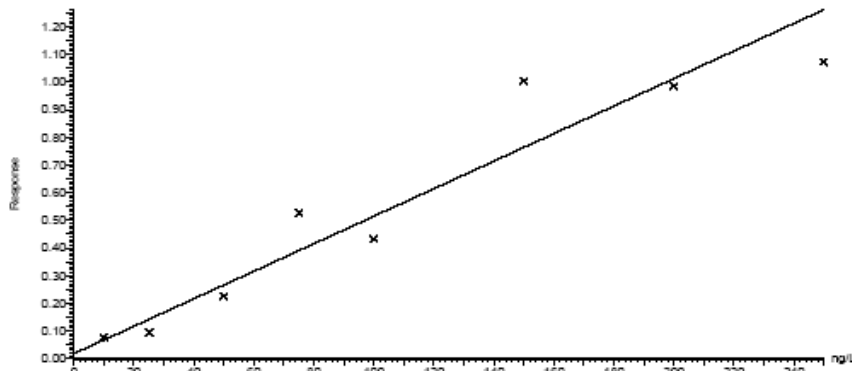
PFOS-Kalibration bei Direktinjektion

Compound name: PFOS
 Correlation coefficient: $r = 0.992732$, $r^2 = 0.985517$
 Calibration curve: $0.00536404 \cdot x + 0.000107646$
 Response type: Internal Std (Ref 6), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFOS-Kalibration bei Direktinjektion nach ca. 100 Injektionen

Compound name: PFOS
 Correlation coefficient: $r = 0.965294$, $r^2 = 0.931793$
 Calibration curve: $0.00497283 \cdot x + 0.0172011$
 Response type: Internal Std (Ref 6), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



Anreicherung von PFC mit Festphasen

- RP-C₁₈-Materialien (UBA Österreich)
- Polymerphasen (TZW, LUA, WWU, HI Bonn)
- Ionenaustauscher (Applikation Waters)
- Zusatz von NaCl
- Unterschiedliche SPE-Elutionsgemische

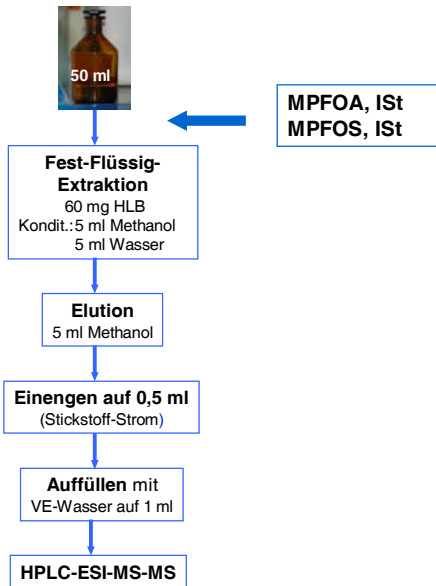
Bisherige Arbeiten zur PFT-Analytik - 1

	TZW	H.I. Bonn	Zoology Dep	ISO
Material	SDB-1	Strata X	HLB Oasis	HLB Oasis
Adsorbmenge (mg)	200	100	200	200
Interner Standard	MPFOA/ MPFOS		THPFOS	MPFOA
Konditionierung (mL)				
MeOH	5	5	5	5
Wasser	5	5	5	5
Anreicherung				
Volumen (mL)	500	100	bis 6 L	max. 1000
Zusätze		z.T. Säure		
Trocknung	trocken	trocken		trochnen
Elution				
	MeOH	Aceton/ Acetonitril	MeOH	MeOH
Volumen (mL)	10		10	10
Eindampfen	trocken	trocken	trocken	reduzieren
Endvolumen (mL)	0,150 ml MeOH/H ₂ O (1+1)		0,5	0,1
Endbestimmung	HPLC	Agilent 1100	Agilent 1100	
	API 2000	API 2000	Quattro Ultima	
Nachweisgrenze µg/L	0,001	0,002 (PFOA)	0,005 ng/L	

Bisherige Arbeiten zur PFT-Analytik - 2

	UBA - A	Waters
Material	Isolute C18	Oasis WAX
Adsorbmenge (mg)	1000	150
Interner Standard	MPFOA	MPFOA/MPFOS
Konditionierung (mL)		
MeOH	2x1,5 mL MeOH/EtoAc	2
Wasser	2x1,5 mL H ₂ O (pH 4)	2
Anreicherung		
Volumen (mL)	500	
Zusätze	pH 4,5 g/L NaCl	
Trocknung	ja	
Elution		
	MeOH/EtoAc	1 ml MeOH
Volumen (mL)	5	2 % NH ₃
Eindampfen	reduzieren	reduzieren
Endvolumen (mL)	1	0,5
Endbestimmung	Agilent HP 1100	UPLC
	Quattro Ultima	Quattro Premier
Nachweisgrenze µg/L	0,0002-0,0005	

PFOA/PFOS-Analytik in Wasser



SPE mit 60 – 150 mg/ 100 mL Wasser

			PFBA (C4)	PFOA (C8)	PFNA (C9)	PFDA (C10)	PFBS (C4)	PFOS (C8)	13/PFDS (C10)	PFOSA (C8)	MPFBA 13C4	MPFOA 13C4	MPFOS 13C4
60mg HLB	pH4	MeO/Ac/EtoAc 2+2+1	8	104	81	35	113	56	19	34	8	98	70
100mg ENV	pH4	MeO/Ac/EtoAc 2+2+1	18	105	38	13	94	24	8	11	17	86	44
150mg HLB	pH4	MeOH	40	68	21	5	96	9	2	0	39	63	9

PFT-Analytik in Wasser



100 ml

MPFBA, Ist
MPFOA, Ist
MPFOS, Ist
(MPFHxA, Ist)

Fest-Flüssig-Extraktion
200 mg HLB
Kondit.: 5 ml Methanol
5 ml Wasser

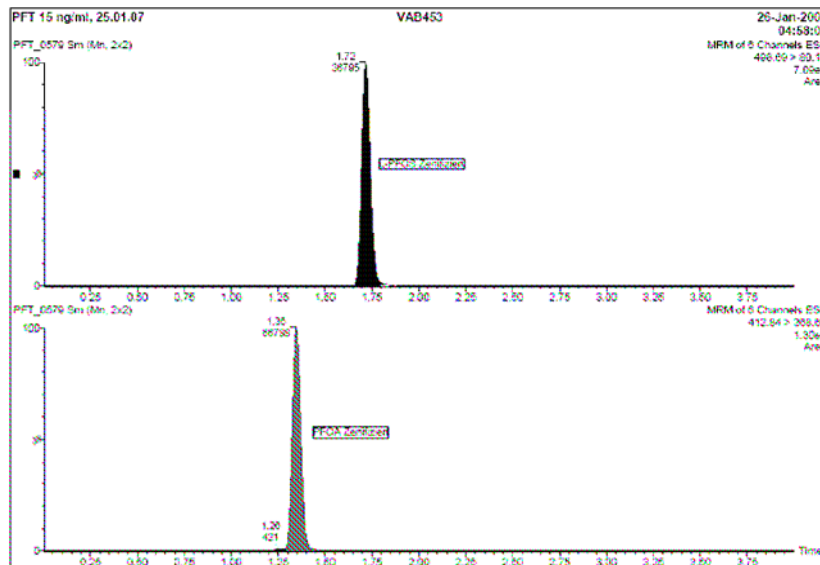
Elution (5 mL)
Methanol/Aceton/Ethylacetat
2 + 2 + 1

Einengen zur Trockene

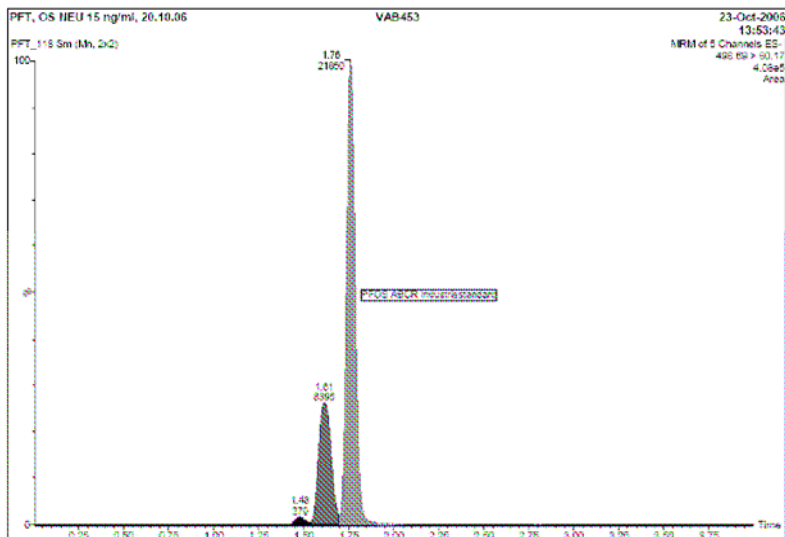
Aufnehmen in 1 mL
MeOH/ VE Wasser

HPLC-ESI-MS-MS

Zertifizierte Standards von PFOA/PFOS

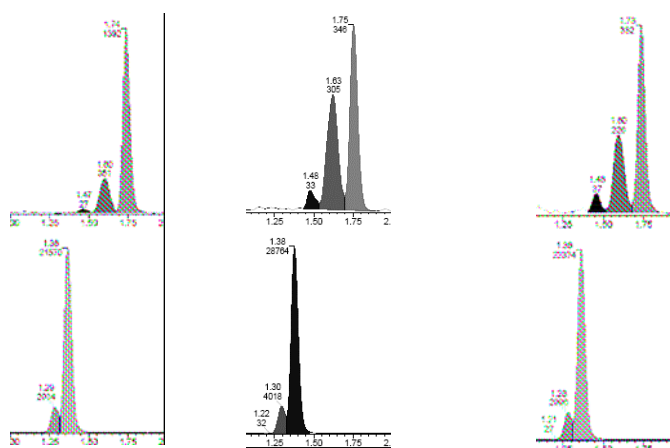


Chromatogramm eines "Industriestandards"



Chromatogramme von Oberflächenwässern

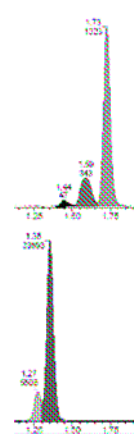
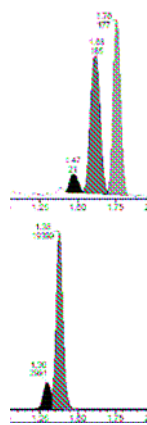
PFOS



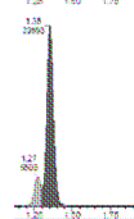
PFOA

Chromatogramme von Trinkwasserproben

PFOS



PFOA



Offene analytische Fragen

- Auswahl der Parameter
- Art der Quantifizierung
- Einbeziehen der Isomeren?
- Anreicherung von nieder- und höhermolekularen Komponenten

**RESOLUTIONS
OF THE 1ST MEETING OF ISO/TC 147/SC 2/WG 56 "PFOS & PFOA"
ON 2006-10-02 IN CAPE TOWN, SOUTH AFRICA**

Resolution 4 (Cape Town-4)

WG 56 discussed comments from the German delegation regarding the determination of isomeric mixtures of PFOS. It was agreed that the main component of PFOS is now the linear isomer and this would be the basis for the determination. The convenor agreed to revise the scope to give further information and clarify the isomers which are to be analysed.

Besten Dank

Ihnen

und

