



Screening von Organofluorverbindungen im Oberflächenwasser

Hochauflösende-continuum source Graphitrohr Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS GF MAS)

Marcus von der Au¹, Matthias Metzger², Dr. Björn Meermann¹

¹Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Fachbereich 1.1 – Anorganische Spurenanalytik

²Johannes Gutenberg Universität Mainz, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie

Organofluorverbindungen kommen in vielen Bereichen zum Einsatz und gelangen in die aquatische Umwelt. Die Belastungssituation der Gewässer ist bisher wenig untersucht – hier kommt die HR-CS GF MAS als leistungsstarkes Screeningtool zum Einsatz.

Organofluorverbindungen

Die Fluorierung von organischen Molekülen führt, aufgrund der hohen Bindungsstabilität zwischen C-F sowie der großen Elektronegativitätsdifferenz zu neuen chemisch/physikalischen Eigenschaften der Verbindungen. Die Einsatzgebiete von fluorierten organischen Verbindungen sind dabei vielfältig: So machen derzeit beispielsweise fluorierte organische Pharmazeutika etwa 25% des Marktvolumens aus. Perfluorierte Verbindungen kommen zudem in technischen Anwendungen zum Einsatz: beispielsweise Fluorkohlenwasserstoffe als Kühl- und Treibmittel; perfluorierte Tenside als oberflächenaktive Verbindungen (z.B. Perfluoroktansäure (PFOS) in Löschschäumen); Kunststoffe in Form von Fluorpolymeren z.B. als Oberflächenbeschichtung mit wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften. Aufgrund der steigenden Produktionsmengen gelangen die Substanzen daher auch verstärkt in die aquatische Umwelt. Die physikalisch/chemischen Vorteile der Verbindungen (hohe thermische Widerstandsfähigkeit, Beständigkeit unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen) führen in der Umwelt zu negativen Auswirkungen: Persistenz und Anreicherung in verschiedenen Umweltkompartimenten und dem Nahrungszweig. [1, 2]

Aufgrund der Fülle an verschiedenen Verbindungen sind derzeitige target-analytische Methoden (z.B. LC/MS-MS) nicht als Screeningtool geeignet – die Belastungssituation kann in diesem Fall nur über eine Summenparametermethode abgebildet werden. Eine bestehende Summenparametermethode auf Basis der combustion Ionenchromatographie (CIC) zur Bestimmung von adsorbierbarem organischem Fluor (AOF) ist jedoch vergleichsweise aufwändig in der Anwendung. [3]

Detektion von Organofluorverbindungen mittels SPE und HR-CS GF MAS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode auf Basis der hochauflösenden-continuum source Graphitrohr Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS GF MAS) in Kombination mit der Festphasenextraktion (SPE) zum sensitiven Nachweis von fluorierten organischen Verbindungen in Oberflächengewässern als Summenparameter (extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)) entwickelt. Im ersten Schritt der Methode erfolgt dabei die Extraktion sowie Anreicherung fluorierte organischer Verbindungen auf einem SPE Material – je nach möglichen Eigenschaften der Verbindungen können hier SPE Materialien mit unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften gewählt werden, um eine möglichst große Bandbreite an fluorierten Verbindungen zu erfassen. Die extrahierten Verbindungen werden in einem kleinen Volumen eluiert – hierüber kann eine Anreicherung um etwa den Faktor 1.000 erzielt werden. Der Fluorgehalt im Eluat wird im Anschluss

direkt mittels HR-CS GF MAS quantifiziert. Dabei wird der Probe eine Galliumsalzlösung beigemischt.

Im heißen Graphitrohr reagiert Fluor mit Gallium in situ zu Galliummonofluorid (GaF). GaF weist charakteristische Molekülabsorptionsbanden auf, die sich mittels eines hochauflösenden Spektrometers analysieren lassen. [4-7] Unsere entwickelte Methode weist eine Nachweisgrenze für organisch gebundenes Fluor (EOF) von etwa 5,3 ng/L sowie Bestimmungsgrenze von etwa 17,6 ng/L (jeweils nach Anreicherung um den Faktor 500) auf [8] – Oberflächengewässerproben lassen sich somit auf EOF hin analysieren. Weiterhin ermöglicht die Methode eine quantitative Abtrennung von anorganischem Fluorid – dies kommt in großem Überschuss in Oberflächengewässern vor und würde die Analyse stören.

Screening von EOF im Oberflächengewässer

Die entwickelte SPE / HR-CS GF MAS Methode wurde zur Analyse einer Reihe von Rhein- und Moselwasserproben eingesetzt. Ferner wurde eine Probenahmeaktion entlang des Rheins von der französischen bis zur niederländischen Grenze durchgeführt. Die Wasserproben wurden nach Filtration mittels der optimierten SPE Methode extrahiert, dabei um den Faktor 500 angereichert und der Fluorgehalt im Eluat mittels HR-CS GF MAS quantifiziert. [8]

Abbildung 1 stellt den zeitlichen EOF Konzentrationsverlauf in Rhein- und Moselwasserproben dar. In Rheinwasserproben wurden EOF Konzentrationen

im Bereich von etwa 80-140 ng/L detektiert. Die EOF Konzentrationen in Moselwasserproben lagen um etwa den Faktor 2 darunter. Ein Hauptgrund für die EOF Konzentrationsunterschiede in den beiden Flüssen liegt vermutlich in unterschiedlichen Eintragsmengen – so liegen entlang des Rheins viele große Städte sowie Industriegebiete. Der größte Teil des Gesamtfluors geht auf anorganisches Fluorid zurück – aufgrund höherer Salzfrachten in der Mosel im Vergleich zum Rhein wurden etwa 40 µg/L höhere Gesamtfluorgehalte in Moselwasserproben gemessen. Dies deckt sich auch mit Ergebnissen aus einer vorherigen Untersuchung aus unserer Gruppe. [7]

Aufgrund der höheren EOF Daten in Rheinwasserproben wurde eine Probenahmekampagne entlang des Rheinverlaufs von der französischen zur niederländischen Grenze (etwa 500 km, 14 Stationen) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

Die Ergebnisse der Kampagne zeigen einen leichten Anstieg der EOF Konzentrationen entlang des Rheinverlaufs von Süden nach Norden (französische zur niederländischen Grenze) von etwa 65 auf etwa 80 ng/L. Dies korreliert gut mit der Zunahme von möglichen Einleitern entlang des Rheinverlaufs. Probenahmeort 6 zeigt zudem eine deutliche EOF Zunahme auf etwa 270 ng/L – dies geht auf einen möglichen starken anthropogenen Einfluss zurück. Auch ist eine Zunahme des Gesamtfluorgehalts von Süden nach Norden zu beobachten, was auf den möglichen Eintrag von anorganischem Fluorid durch Zuflüsse des Rheins zurückzuführen ist.

Fazit

Die entwickelte SPE / HR-CS GF MAS Methode ist sehr nachweisstark und selektiv für Fluor. Ferner weist sie kurze Analysezeiten und somit ein schnelles Screening für EOF auf. Anorganisches Fluorid, welches im großen Überschuss in Oberflächengewässern vorliegt, kann quantitativ mit der Methode abgetrennt werden und weist keine Matrixeinflüsse auf.

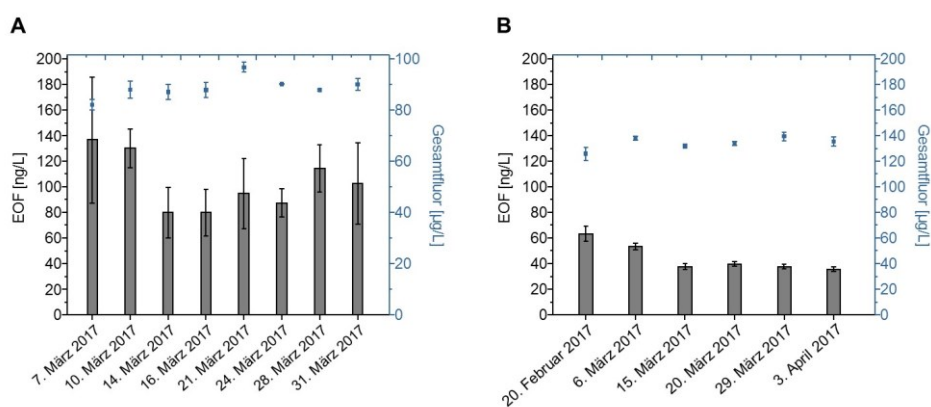


Abb.1: Quantifizierung von EOF mittels SPE / HR-CS GF MAS in A- Rheinwasserproben (Koblenz, km 590,3) sowie B- Moselwasserproben (Koblenz, km 2). Gesamtfluorgehalte sind auf der rechten Ordinate abgetragen.

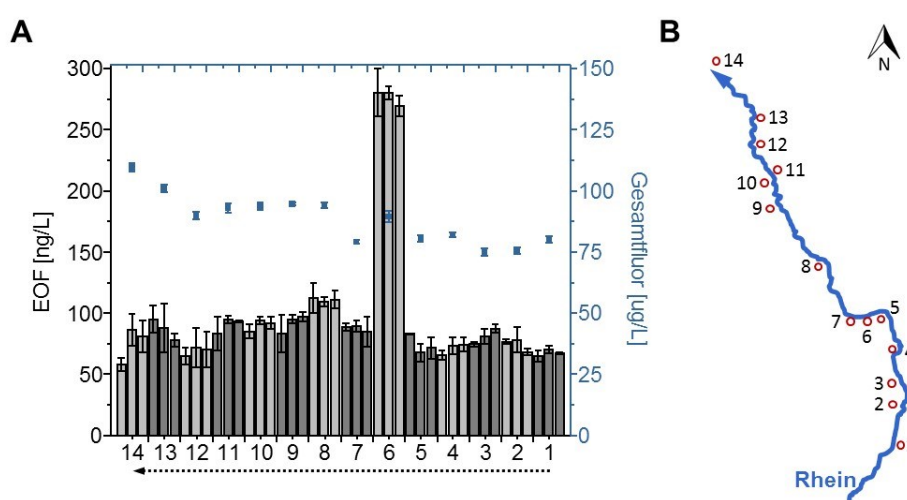


Abb.2: A - Quantifizierung von EOF mittels SPE / HR-CS GF MAS in Rheinwasserproben (französische ► niederländische Grenze). Auf der rechten Ordinate sind die Gesamtfluorgehalte dargestellt. B - Probenahmeorte entlang des Rheinverlaufs von Süden nach Norden.

Auch Summenparametermethoden können nicht alle fluorierten Substanzen erfassen, da im Vorfeld nicht bekannt ist wonach gesucht wird. Jedoch lässt sich unsere Methode durch die geeignete Wahl von SPE Materialien einfach adaptieren, bzw. lassen sich auch SPE Kartuschen miteinander kombinieren, um das Substanzspektrum zu erweitern. Die entwickelte Methode stellt zukünftig ein ideales Screeningtool zur Untersuchung der Belastungssituation mit EOF in der Umweltanalytik dar. Ferner können hierüber zukünftig mögliche Eintragspfade für EOF untersucht und hotspots für die weitere target Analytik identifiziert werden.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Referenznummer: ME 3685/4-1, Projektnummer: 358057020) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] Xiao F. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Res.* 2017;124:482-495.
- [2] Willach S, Brauch HJ, Lange FT. Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. *Chemosphere* 2016;145:342-350.
- [3] Wagner A, Raue B, Brauch HJ, Worch E, Lange FT. Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A* 2013;1295:82-89.
- [4] Heitmann U, Becker-Ross H, Florek S, Huang MD, Okruss M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *J. Anal. At. Spectrom.* 2006;21:1314-1320.
- [5] Qin Z, McNee D, Gleisner H, Raab A, Kyeremeh K, Jaspars M, Krupp E, Deng H, Feldmann J. Fluorine Speciation Analysis Using Reverse Phase Liquid Chromatography Coupled Off-Line to Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry (CS-MAS): Identification and Quantification of Novel Fluorinated Organic Compounds in Environmental and Biological Samples. *Anal. Chem.* 2012;84:6213-6219.
- [6] Resano M, García-Ruiz E, Aramendia M, Belarra MA. Quo vadis high-resolution continuum source atomic/molecular absorption spectrometry?. *J. Anal. At. Spectrom.* 2019;34:59-80.
- [7] Ley P, Sturm M, Ternes TA, Meermann B. High-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry compared with ion chromatography for quantitative determination of dissolved fluoride in river water samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 2017;409:6949-6958.
- [8] Metzger M, Ley P, Sturm M, Meermann B. Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS). *Anal. Bioanal. Chem.* 2019;411:4647-4660.