

## Fluoranalytik mittels MolekülabSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Dr. Tobias Frömel, Sascha Münster-Müller, Prof. Dr. Thomas P. Knepper

Institute for Analytical Research, Hochschule Fresenius, Idstein

### Einleitung

Fluororganische Substanzen haben in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen, da die Substitution durch Fluor zahlreiche für die Anwendung vorteilhafte Eigenschaften mit sich bringt. Nicht nur fluoridierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon®) begegnen uns an vielerlei Stellen im Alltag, auch zahlreiche niedermolekulare organische Verbindungen enthalten ein oder mehrere Fluoratome, beispielsweise einige pharmakologisch wirksame Substanzen wie Fluoxetin (siehe Abbildung 1), aber auch Pestizide wie Tolyfluanid (siehe Abbildung 1). Im letzten Jahrzehnt erlangten zudem die Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFASs, früher auch PFC = perfluorinated and polyfluorinated compounds oder PFT= „Perfluorierte Tenside“) große Beachtung. Diese Stoffklasse, von denen die Perfluoroktansäure (perfluorooctanoic acid, PFOA) und die Perfluoroktansulfonsäure (perfluorooctane sulfonic acid, PFOS) die am besten untersuchten Substanzen darstellen, weist zahlreiche negative Eigenschaften für Mensch und Umwelt auf (1).

Da die heute gängigen Verfahren zur Quantifizierung bekannter Substanzen Methoden mit einem definierten Analytenspektrum dienen, hauptsächlich die Hochleistungsflüssigchromatographie gekoppelt mit der Tandemmassenspektrometrie (HPLC-MS/MS), werden unbekannte Verbindungen dieser Substanzklasse nicht von der Methode erfasst. Einige Studien kommen jedoch zu dem Ergebnis, dass der Anteil unbekannter PFASs, die in Umweltproben enthalten sind, den der bestimmten Einzelsubstanzen übersteigt (2).

Aus diesem Grund ist ein Summenparameter für organische fluoridierte Substanzen – ähnlich dem AOX-Wert – wünschenswert. Dieser könnte als Routinemethode beispielsweise in Galvanikabwässern, Trinkwässern, nach Anreicherung der Analyten und Abtrennung von Matrixsubstanzen aber auch in der Lebensmittelanalytik eine Rolle spielen. Jedoch versagen herkömmliche Aufschluss-

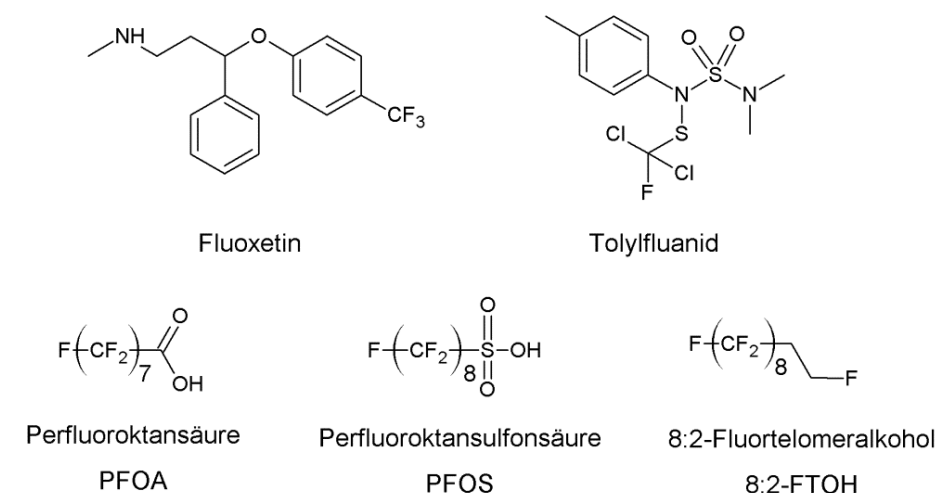


Abb.1: Strukturformeln verschiedener fluorhaltiger organischer Verbindungen

methoden für PFASs aufgrund der sehr starken C-F-Bindung, die sowohl hoher thermischer als auch chemischer Belastung Stand hält (1; 3; 4).

### MolekülabSORPTIONSSPEKTROSKOPIE von Galliumfluorid

Hier bietet die MolekülabSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (MAS) eine elegante Möglichkeit, das organisch gebundene Fluor zu bestimmen. In mehreren Untersuchungen wurde Fluor mittels dieses Verfahrens analysiert (5;6). Realisiert wird dies durch MAS von GaF, welches durch Zugabe von Ga(III)-nitrat unter moderaten Temperaturen gebildet wird. Das entstehende GaF kann mithilfe eines Atomabsorptionsspektrometers mit kontinuierlicher Lichtquelle und hochauflösender Optik bei einer Wellenlänge von 211,2480 nm gemessen werden. Die Probe wird in einem Graphitrohrfurnen einem Temperatur-Zeitprogramm unterzogen, welches zur Bildung des GaF führt, das anschließend spektroskopisch erfasst wird. Hierfür wurde ein contrAA® 700 mit dem Probengeber MPE 60 (siehe Abbildung 2) verwendet.

### Sensitivität verschiedener Analyte

Nach einer Optimierung der Methodenparameter (Lösemittel, Pyrolysetemperatur und Molekülbildungstemperatur), wurden Kalibrierkurven verschiedener fluororganischer Verbindungen aufgenommen, um den Einfluss unterschiedlicher Perfluoralkylkettenlängen und funktioneller Gruppen auf die Empfindlichkeit (Steigung der Kalibrierkurve) zu untersuchen. Eine Methode zur Ermittlung der Summe des organisch gebundenen Fluors sollte optimalerweise die gleiche Sensitivität für alle fluororganischen Substanzen aufweisen.



Abb. 2: contrAA® 700 der Firma Analytik Jena

Wie in Abbildung 3 dargestellt, ist die Sensitivität für die Verbindungen 2-Fluorbenzoesäure (2-FBA, als Vertreter für phenylgebundenes Fluor), PFOS, PFOA, Perfluorheptansäure (PFHpA) in einem ähnlichen Bereich. Die Sensitivität bezüglich Natriumfluorid liegt im mittleren Bereich der fluororganischen Verbindungen.

Um die Unterschiede in den Empfindlichkeiten möglichst gut auszugleichen, wurde zur Kalibrierung ein Mixstandard verwendet (mixed calibration standard, MCS). Die Steigung der Kalibrierkurve liegt in einem Bereich, so dass die Abweichung der Kalibrierkurvensteigungen der Einzelsubstanzen < 30% liegt. Dieser MCS enthält äquimolare Verhältnisse (auf den Fluorgehalt bezogen) von PFOA, PFOS, PFHpA, 2-FBA und NaF.

Da es durch die Verwendung von PTFE-Teilen am Probengeber des contrAA zu einem deutlichen Blindwert kommt, wurde der MFA-(Perfluoralkoxypolymer)-Probengeberschlauchs durch einen Polyamidschlauch ersetzt. Dieser besitzt eine geringere Lebensdauer bei Verwendung von organischen Lösemitteln, reduziert den Blindwert jedoch deutlich. Nach dieser Modifizierung wurden mit der Kalibrierung des Mixstandards Nachweisgrenzen im Bereich von 0,5 µg/L sowie Bestimmungsgrenzen im Bereich von 1,5 µg/L erreicht. Durch Anreicherung der Substanzen per Solid-Phase Extraction (SPE) sind Nachweisgrenzen bis in den unteren ng/L-Bereich möglich. Das ermöglicht in der Trinkwasser- oder Lebensmittelanalytik realistische Konzentrationsbereiche.

Verbindungen wie 8:2-Fluortelomeralkohol (8:2-FTOH) können aufgrund ihrer Flüchtigkeit mit der derzeitigen Methode noch nicht erfasst werden. Die entsprechende Kalibrierkurve weist eine wesentlich geringere Steigung auf als für die Carbon- und Sulfonsäuren. Hier könnte eine Derivatisierung zu Carbonsäurederivaten Abhilfe schaffen (7).

Problematisch ist die simultane Erfassung von anorganischem Fluorid im mg/L- Bereich und fluororganischen Verbindungen niedriger Konzentration im ng/L- Bereich. Zur Abtrennung von Fluorid wird die selektive Festphasenextraktion empfohlen.

#### Anwendungsbeispiel Fluorid: Galvanik-Prozesswasser

Um die Robustheit der Messmethode darzustellen, soll ein Beispiel für die anorganische Fluoridbestimmung erläutert werden. Selbst in äußerst matrixbelasteten Proben, so z.B. in Galvanikprozesswässern, die ein stark oxidierendes Milieu mit sehr niedrigem pH-Wert besitzen, lässt sich nach Verdünnung an-

organisches Fluorid noch im mg/L-Bereich sicher quantifizieren (siehe Abbildung 4).

#### Fazit

Die Analytik von anorganischen wie organischen Fluorspezies mithilfe der MAS stellt eine einzigartige und einfache Methode zur Bestimmung von Gesamtfluor in organischen und wässrigen Proben dar. Bestehende Verfahren werden um die Möglichkeit ergänzt, auch schwer zugängliche Organofluorverbindungen bezüglich ihres Fluorgehalts zu quantifizieren. Aufgrund der Einfachheit und des hohen Probendurchsatzes hat die Methode das Potential, in der Routineanalytik vielseitig eingesetzt werden zu können.

#### Literatur

1. Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, et al. 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* 7:513-41
2. Wagner A, Raue B, Brauch HJ, Worch E, Lange FT. 2013. Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J Chromatogr A* 1295:82-9
3. Pabon M, Corpart JM. 2002. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *J Fluorine Chem* 114:149-56
4. Kissa E. 2001. *Fluorinated surfactants and repellents*. Marcel Dekker
5. Gleisner H, Einax JW, Mores S, Welz B, Carasek E. 2011. A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison

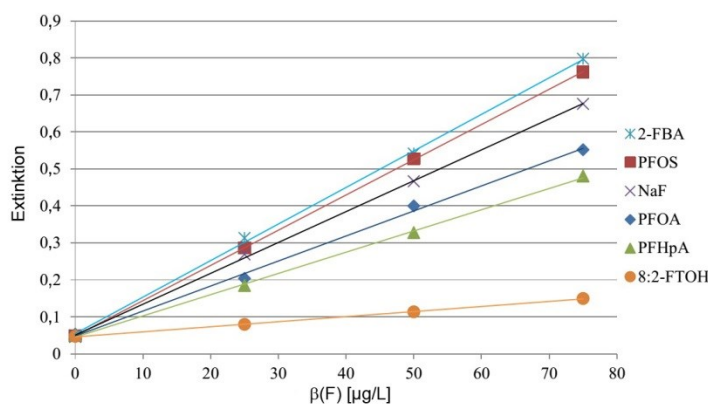


Abb. 3: Kalibrierkurven für verschiedene fluororganische Verbindungen und Natriumfluorid

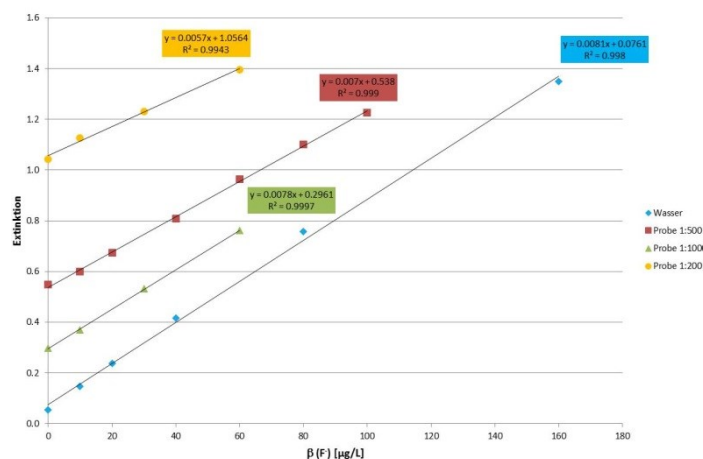


Abb. 4: Kalibrierkurven in hochreinem Wasser und Galvanikprozesswasser unterschiedlicher Verdünnungsstufen

with established techniques. *J Pharmaceut Biomed* 54:1040-6

6. Gleisner H, Welz B, Einax JW. 2010. Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium monofluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum source spectrometer. *Spectrochim Acta B* 65:864-9
7. Houtz EF, Sedlak DL. 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environ Sci Technol* 46:9342-9