



### Herausforderung

Ein Summenparameter für die Bestimmung von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor (EOF) in Oberflächengewässern

### Lösung

Bestimmung des EOF in Oberflächengewässern mit MolekülabSORptions-spektrometrie

## Bestimmung von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor (EOF) in Oberflächengewässern mit MolekülabSORptionsspektrometrie

### Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurde ein breites Spektrum von Materialien mit äußerst wünschenswerten Eigenschaften auf der Grundlage fluorierte organischer Verbindungen entwickelt und ihre Zahl wächst ständig. Die chemische Beständigkeit und die physikalischen Eigenschaften von fluorierten organischen Substanzen werden in vielen Alltagsprodukten und Anwendungen genutzt, von Pharmazeutika über Fein- und Spezialchemikalien bis hin zu Polymeren<sup>(1)</sup>. Infolge der rasch zunehmenden Produktion von fluorierten organischen Substanzen tauchen diese nun auch vermehrt in der Umwelt auf. Einige davon sind bereits als persistente organische Schadstoffe im Stockholmer Übereinkommen (Anhang B - Beschränkung) und der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) aufgeführt.

Neben den bekannten Substanzen können aufgrund von Zersetzung oder mikrobiellem Abbau weitere toxische Fluorspezies auftreten. Die Bestimmung von

Einzelsubstanzen ist zeit- und kostenintensiv. Daher ermöglicht eine empfindliche Screening-Methode für fluorierte organische Verbindungen als Summenparameter eine schnelle Überwachung der Umweltverschmutzung. Die vorgestellte Methode zur quantitativen Bestimmung von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor (EOF) als Summenparameter in Oberflächengewässern, die kürzlich von der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Deutschland, entwickelt wurde<sup>(2)</sup>, vereint Festphasenextraktion (SPE) und MolekülabSORptionsspektrometrie (MAS).

Die SPE eignet sich sowohl für die mehrfache Anreicherung organischer Verbindungen als auch für die Abtrennung von störendem anorganischem Fluorid. Dieses Verfahren kann durch das Probenvorbereitungsgerät APUSim vereinfacht werden, das die gleichzeitige Handhabung von bis zu sechs Proben und die Steuerung die Durchflussgeschwindigkeit ermöglicht. Das contrAA 800 mit seiner integrierten

Xenon-Kurzbogenlampe und dem hochauflösenden Spektrometer bietet niedrige Nachweisgrenzen sowie die Möglichkeit, neben der atomaren Absorption

auch Molekülbanden zu erfassen. Dies ermöglicht die Quantifizierung von Nichtmetallen wie F über die GaF-Molekülabsorption<sup>(3,4)</sup>.

## Material und Methoden

### Reagenzien

- HNO<sub>3</sub> (65 %, nach Analyse)
- 0,05 % TritonX-100
- Pd/Mg/Zr-Modifier (1 g/l Pd, 0,5 g/l Mg, 0,02 g/l Zr)
- Ca-Modifier (ICP-Standard, 1 g/l)
- Ga-Lösung (ICP-Standard, 1 g/l)
- Natriumacetat (für Analyse)
- Zr-Stammlösung (ICP-Standard in HCl, 1 g/l)
- Zertifizierte F-Stammlösung (1,000 g/l F ICP-Standard als NaF)
- Methanol (für LC)

### Proben

- Fluorierte organische Substanzen: 4-Fluorbenzoesäure, Nonafluorbutan-1-sulfonsäure, Lomefloxacin-Hydrochlorid
- Flusswasserproben aus den Flüssen Saale (in Jena), Saarbach (in der Nähe von Gera), Weiße Elster (in Gera)

Tabelle 1: Geräteeinstellungen APUsim

Parameter	Spezifikation
Probenvorbereitungsgesät	APUsim
SPE-Kartuschen	Chromabond C18 (Macherey-Nagel)
Durchfluss	3 ml/min (Konditionierung, Elution), 5 ml/min (Probe)
Probenvolumen	500–2.500 ml
Konditionierungsvolumen	10 ml Methanol
Elutionsvolumen	5 ml Methanol, 5 ml angesäuertes Wasser

Tabelle 2: Konzentration der Kalibrierstandards

Standardlösung	Volumen der Stammlösung [ $\mu$ l]	Analytkonzentration F [ $\mu$ g/l]
Kal.std. 0	0	0
Kal.std. 1	4	20
Kal.std. 2	8	40
Kal.std. 3	12	60
Kal.std. 4	16	80
Kal.std. 5	20	100

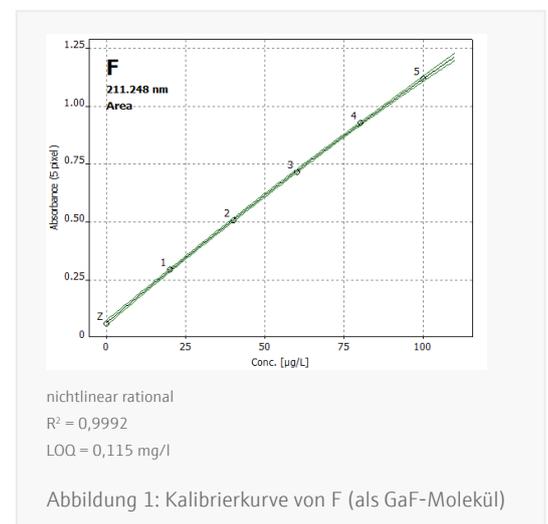
### Probenvorbereitung

Die Festphasenextraktion erfolgte mit dem APUsim-Probenvorbereitungssystem unter Verwendung der SPE-Kartuschen (Polystyrol-Divinylbenzol-Absorberharz). Die Kartuschen wurden zunächst mit 10 ml Methanol konditioniert und mit 100 ml angesäuertem deionisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Durchlauf der Probe durch die Kartusche, wurde diese erneut mit 100 ml angesäuertem deionisiertem Wasser gewaschen und etwa 20 Minuten lang getrocknet. Gebundene organischen Substanzen wurden mit 5 ml Methanol, gefolgt von 5 ml angesäuertem deionisiertem Wasser eluiert. Die resultierenden 10 ml des Methanol-Wasser-Eluats wurden direkt zur Messung von Fluor mittels MAS mit dem contrAA 800 verwendet.

### Kalibrierung

Die Kalibrierstandards wurden mittels Verdünnung einer vorgefertigten F-Stammlösung (100  $\mu$ g/l) im Autosampler in 0,5%iger HNO<sub>3</sub> (abgekocht) hergestellt. Tabelle 2 gibt die Konzentrationen der Kalibrierstandards an. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 1 dargestellt.

Basierend auf der Kalibrierkurve und den gemessenen Blindwerten wurde eine Nachweisgrenze von 3,247  $\mu$ g/l für die MAS-Fluornachweismethode berechnet.



### Geräteparameter

Die Messungen zur Bestimmung von Fluor wurden mit dem contrAA 800 mit Graphitrohrtechnik und AS-GF-Autosamplern und unter Steuerung mit der ASpect CS-Software durchgeführt. Somit sind alle Reagenzienzugaben und Analyseschritte vollständig automatisiert. Die Graphitrohre wurden zunächst mit Zirkonium beschichtet (35 µl Stammlösung, 6 Mal) und anschließend mit Calciumlösung (25 µl einer 20-mg/l-Ca-Lösung) und Pd/Mg/Zr-Modifizier (15 µl) konditioniert. Zu allen Standards und Proben wurden 9 µl Ga-Stammlösung gegeben, um Fluor stöchiometrisch in Galliummonofluorid (GaF) umzuwandeln. Zur Quantifizierung des Fluorgehalts in den aufbereiteten Proben (Eluat) und Standards wurden die Molekülabsorptionsbanden von Galliummonofluorid (GaF) verwendet. Jedes Eluat wurde dreimal analysiert.

Tabelle 3: Geräteparameter

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA 800 G/D
Rohrtyp	PIN-Plattform
Autosamplern	AS-GF
Injektionsvolumen	4–20 µl (Standards), 20 µl (Probe)
Spüllösung	2 % HNO <sub>3</sub> , 0,05 % TritonX-100

Tabelle 4: Methodeneinstellungen und Auswerteparameter

Molekül	Wellenlänge [nm]	Anzahl Auswerte-Pixel	Messzeit [s]	Modifizier	Reagenz	Basislinienkorrektur
GaF	211,248	5	6,5	3 µl Pd/Mg/Zr 3 µl NaAc-Lösung	9 µl Ga-Lösung	IBC

Tabelle 5: Ofenprogramm zum Nachweis von GaF-Molekülen

Schritt	Bezeichnung	Temperatur [°C]	Rampe [°C/s]	Haltezeit [s]	Gasspülung
1	Trocknen	80	5	25	max.
2	Trocknen	90	5	15	max.
3	Trocknen	110	5	15	max.
4	Pyrolyse	500	200	10	max.
5	Gasanpassung	500	0	5	Stopp
6	Atomisieren	1.600	1.500	6	Stopp
7	Reinigen	2.450	500	5	max.

Tabelle 6: Charakteristische Signalform und 3D-Spektrum

Element	Signalprofil *	3D-Spektrum
F (Probe „Saale“)		

## Ergebnisse und Diskussion

### Messung von Oberflächengewässerproben

Zwischen Juni und Juli 2020 wurden mehrmals zu verschiedenen Zeitpunkten 10 l Flusswasser aus den Flüssen Saale (in Jena), Weiße Elster (in Gera) und Saarbach (bei Gera) entnommen. Die Proben wurden mit HNO<sub>3</sub> angesäuert und in 3 Aliquots aufgeteilt. Pro SPE-Kartusche wurden 2,5 l oder 1,5 l Probenvolumen eingesetzt (Anreicherungsfaktor 250 bzw. 150). Die Probenvorbereitung wurde zweimal (2 Kartuschen) für jede Probe durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Die ermittelten EOF-Konzentrationen in Flusswasserproben sind vergleichbar mit früher veröffentlichten Daten für Rhein und Mosel, deren EOF-Konzentrationen zwischen 50 und 300 ng/l lagen <sup>(2)</sup>.

Tabelle 7: Messergebnisse von Oberflächengewässern

Probe Datum Probenahme	Anreicherungsfaktor	Gemessene Werte [µg/l] F (als GaF)	RSD [%]	Probenkonzentration [ng/l]
Saale <sub>30. Juni 2020</sub>	250	42,59	2,9	170,4
Saale <sub>13. Juli 2020</sub>	250	43,62	4,7	174,5
Saale <sub>15. Juli 2020</sub>	150	24,04	3,6	160,2
Weiße Elster <sub>12. Juli 2020</sub>	250	60,76	2,6	243,0
Saarbach <sub>12. Juli 2020</sub>	250	28,66	5,7	114,6

### Wiederfindungsraten für organische Standards

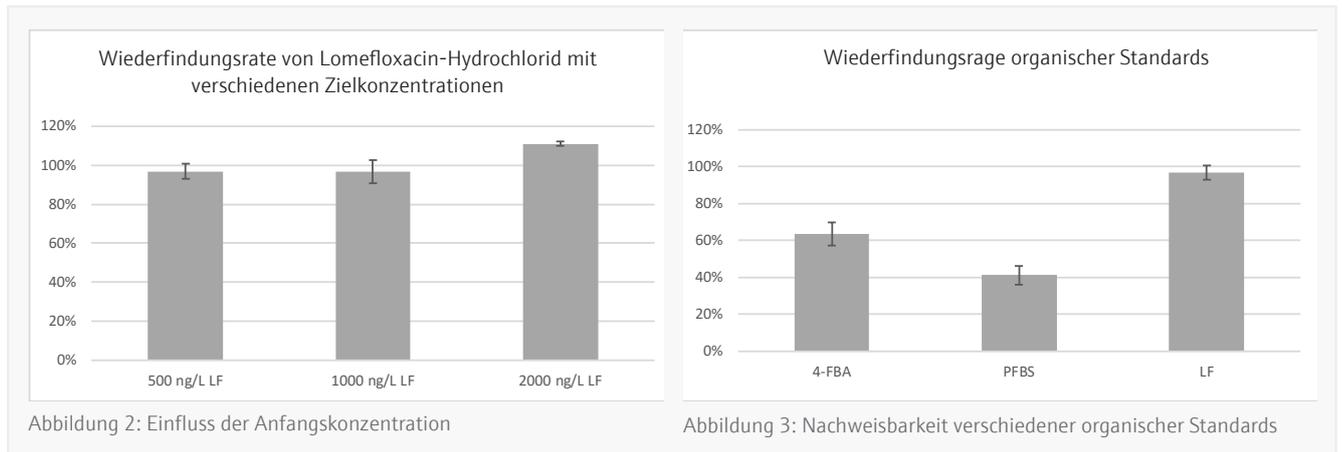
Die Wiederfindungsrate der SPE-MAS-Methode wurde unter Verwendung drei verschiedener Substanzen getestet: 4-Fluorbenzoesäure (4-FBA), Nonafluorbutan-1-sulfonsäure (PFBS) und Lomefloxacin-Hydrochlorid (LF). Die Lösungen mit einer Endkonzentration von 1 µg/l (für Lomefloxacin zusätzliche Konzentrationen von 0,5 und 2 µg/l) wurden mit angesäuertem deionisiertem Wasser hergestellt. Für eine Extraktion wurden jeweils 500 ml der Lösung verwendet. Die Extraktionsschritte wurden zwei- bzw. dreimal unabhängig voneinander wiederholt. Jedes Eluat wurde dreimal mittels MAS gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 und den Abbildungen 2 und 3 zusammengefasst.

Abbildung 2 zeigt, dass alle unterschiedlichen LF-Ausgangskonzentrationen mit guten Wiederfindungsraten nachgewiesen wurden. Die Wiederfindungsrate für verschiedene fluorierte organische Substanzen kann je nach den Eigenschaften der Substanz variieren, wie in Abbildung 3 dargestellt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Daten aus Publikationen überein, die eine Korrelation zwischen dem Schmelzpunkt der betreffenden Substanz und ihrer Wiederfindungsrate zeigen <sup>(2)</sup>.

Tabelle 8: Messergebnisse von Testlösungen fluorierte organischer Substanzen

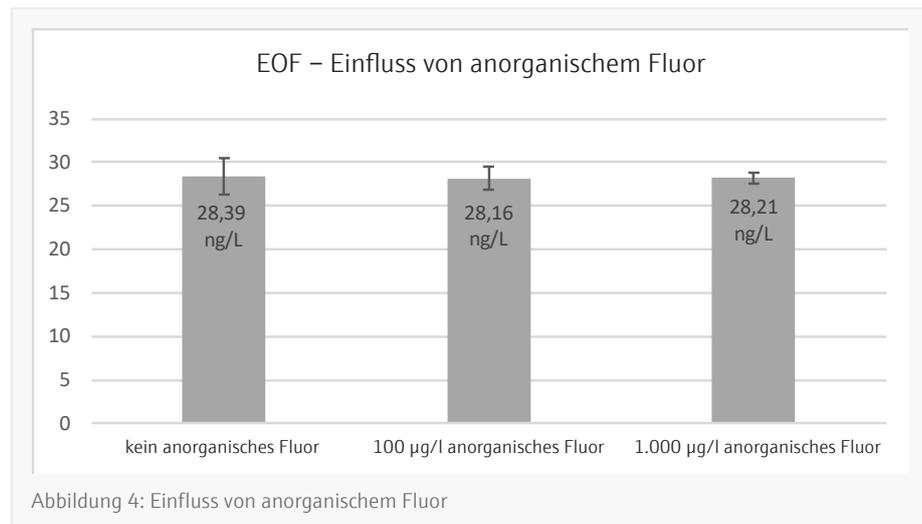
Probe (Eluat)	Anreicherungs- faktor	Gemessene Werte [µg/l] F (als GaF)	RSD* [%]	Proben- konzentration [ng/l]	Zielkonzentration der Probe [ng/l]	Wieder- findungsrate [%]
4-FBA <sub>mittel</sub>	50	31,79	6,2	635,8	1.000	63,6
PFBS <sub>mittel</sub>	50	20,58	5,1	411,6	1.000	41,2
LF0.5 <sub>mittel</sub>	50	24,19	3,8	483,9	500	96,8
LF1 <sub>mittel</sub>	50	48,35	5,9	967,0	1.000	96,7
LF2 <sub>mittel</sub>	50	110,9	1,2	2.219	2.000	110,9

\* RSD für Messungen verschiedener Eluate, 4-FBA, PFBS mit 3 Extraktionseluiten, LF mit 2 Extraktionseluiten



### Einfluss von anorganischem Fluor

Der Einfluss von anorganischem Fluor auf die Bestimmung von organisch gebundenem Fluor wurde durch Zugabe einer größeren Menge von anorganischem F zur Lösung der fluorierten organischen Substanz 4-FBA getestet. Die 4-FBA-Lösungen mit einer Konzentration von 1 µg/l F wurden mit angesäuertem Wasser hergestellt und mit NaF bis zu einer Konzentration von 100 µg/l F und 1 mg/l anorganischem F versetzt. Für einen Extraktionsschritt wurden 500 ml jeder Lösung verwendet, was einem Anreicherungsfaktor von 50 entspricht. Die Extraktionsschritte wurden dreimal wiederholt. Die resultierenden Eluate wurden dreimal mittels MAS gemessen. Die in Abbildung 4 dargestellten Ergebnisse zeigen die gleichen Werte für den ermittelten EOF-Gehalt von rund 28 µg/l mit und ohne anorganische Fluormatrix. Die Messungen zeigen keinen Einfluss von anorganischem Fluor im untersuchten Konzentrationsbereich auf die Wiederfindungsrate des organisch gebundenen Fluors und damit auf die Ergebnisse des EOF in der Probe.



### Matrixeffekte

Native Matrixeffekte auf die Bestimmung von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor wurden durch Zugabe einer bekannten Konzentration einer fluorierten organischen Substanz (Lomefloxacin 333 µg/l F) zu einer Flusswasserprobe getestet. Für eine Extraktion wurden 1,5 l der Lösung verwendet. Die Extraktionsschritte wurden zwei Mal unabhängig voneinander wiederholt. Die resultierenden Eluate wurden dreimal mittels MAS gemessen. Zwei Proben ohne zugesetztes Lomefloxacin (Saale-Kontrolle) wurden parallel auf die gleiche Weise analysiert, um den Einfluss der Matrix zu überprüfen. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Die Wiederfindungsrate von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor in der natürlichen Matrix betrug rund 86 %.

Tabelle 9: Messergebnisse der mit Lomefloxacin versetzten Wasserproben

Probe	Anreicherungs- faktor	Gemessene Werte [µg/l] F <sup>-</sup> (als GaF)	RSD [%]	Tatsächliche Konzentration in der Probe [ng/l]	Zusatz [ng/l]	Zielkonzentration der Probe [ng/l]
Saale <sub>Kontrolle</sub>	150	23,09	4,37	153,9	0	-
Saale_LF	150	62,89	3,88	419,3	333,3	487,3

## Zusammenfassung

Die beschriebene EOF-Methode auf Basis von SPE und MAS stellt eine schnelle und empfindliche Methode zur Analyse von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor in Oberflächengewässerproben dar.

Diese Studie zeigt, dass die SPE-MAS-Methode erfolgreich für die EOF-Bestimmung in natürlichen Wasserressourcen eingesetzt werden kann, wobei APUsim für die Probenvorbereitung und die Graphitofentechnik des contraAA 800 für den Nachweis verwendet werden. Die Ergebnisse der Bestimmung von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor mittels MAS sind sehr gut reproduzierbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass EOF als Summenparameter für fluorierte organische Verbindungen eine sinnvolle Screening-Methode für Umweltverschmutzung darstellt. Mit der vorgestellten Methode können steigende EOF-Konzentrationen schnell und kostengünstig nachgewiesen werden. Um jedoch die konkreten Umweltauswirkungen von Substanzen, sowie deren Toxizität zu bewerten, ist dennoch der Nachweis einzelner Substanzen notwendig.



Abbildung 5: contraAA 800D mit Graphitrohrtechnik und Autosampler

## Referenzen

- [1] Richard, D., Chambers, F.R.S.: Fluorine in organic chemistry, Blackwell Publishing Ltd. 2004.
- [2] Metzger, M.; Ley, P.; Sturm, M. und 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-CD GFMS9, Anal. Bioanal. Chem. 2019 Jul; 411 (19): 4647-4660
- [3] U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek, M.D. Huang, M. Okrusch: Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, J. Anal. At. Spectrom., 21 (2006) 1314–1320.
- [4] H. Gleisner, B. Welz, J. W. Einax: Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum spectrometer, Spectrochimica Acta Part B 65 (2010) 864–869.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

### Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG  
Konrad-Zuse-Straße 1  
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70  
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com  
www.analytik-jena.com

Version 1.1 | Autor: OIWe / Anju  
de · 09/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Picture ©: Marcel Kollhoff