



### Herausforderung

Schnelles Screening von PFAS in Boden und Klärschlamm

### Lösung

Einfache, schnelle und kostengünstige Summenparameter-Methode EOF – Extraktion fluorierter organischer Verbindungen mit anschließender Detektion mittels Molekül-Absorptionsspektrometrie (MAS) mit dem contrAA 800

### Zielpublikum

Staatliche und private Forschungseinrichtungen und Institute im Bereich Umweltanalytik, Auftragslabore, Kläranlagen

## Bestimmung von PFAS in Böden und Klärschlämmen als Summenparameter EOF (extrahierbares organisch gebundenes Fluor)

### Einleitung

PFAS sind per- und polyfluoralkylierte Stoffe mit persistenten Eigenschaften, die daher in vielen Alltagsgegenständen Anwendung fanden und auch noch finden (z.B. wasserabweisende Beschichtungen von Textilien und Papier, Kochgeschirr). Aufgrund der vielfachen Verwendung sind PFAS aktuell in zahlreichen Umweltproben, wie Oberflächengewässern, aber auch in belasteten Böden zu finden. Auch das Monitoring in Kläranlagen ist von steigendem Interesse.

Da PFAS sehr widerstandsfähig gegenüber einer biologischen Behandlung in Kläranlagen sind, werden die Substanzen nicht ohne spezielle Behandlungsstufe aus dem Abwasser entfernt und sind daher häufig im Ablauf der Kläranlagen bzw. im Klärschlamm zu finden. Darüber hinaus können während des biologischen Behandlungsprozesses in der Kläranlage aus Polyfluoralkyl Vorläuferverbindungen neben den persistenten Perfluoralkylsäuren (PFAA, wie PFOS und PFOA) weitere unbekannte per- und polyfluorierte

Substanzen entstehen. Für eine bodenbezogene Verwendung dürfen Klärschlämme in Deutschland nicht mehr als 100 µg/kg PFAS (Summe von PFOA und PFOS) enthalten.<sup>[1]</sup>

Die Bestimmung der einzelnen Substanzen ist zum einen sehr zeit- und kostenaufwändig, zum anderen werden unbekannte Verbindungen nicht erfasst. Ein schneller und einfach detektierbarer Summenparameter für fluorierte organische Verbindungen hilft, eine erhöhte Belastung in der Kläranlage zeitnah zu erkennen und den Eintrag von PFAS-belastetem Abwasser in die Umwelt zu verhindern. Extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF) können mittels Extraktion und anschließender Detektion mit der Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS) quantitativ nachgewiesen werden. Die MAS basiert auf dem Nachweis von Fluor über die in-situ-Bildung von Gallium(II)fluorid (GaF)-Molekülen, welche mit dem contrAA 800, einem hochauflösenden Graphitrohr-AAS mit Kontinuumstrahler,

detektiert werden. Ein besonderer Vorteil ist die sehr niedrige Nachweisgrenze dieser Methode. Der Summenparameter EOF bietet aufgrund seiner Nachweisstärke eine gute Alternative und erweiterte Anwendungsmöglichkeit wie die Analyse

von belasteten Böden und Klärschlämmen zum Parameter AOF – dem adsorbierbaren organisch gebundenes Fluor in wässrigen Umweltproben.

## Material und Methoden

### Proben

- Zwei Klärschlammproben (getrocknet und gemahlen)
- NCS DC 73325 Referenzmaterial Boden

### Reagenzien

- HNO<sub>3</sub> (65 %)
- 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)
- Aceton (100 %)
- Essigsäure (100 %)
- 4-Fluorbenzoesäure (98 %)
- Nonafluorbutan-1-Sulfonsäure (PFBS)
- Lomefloxacinhydrochlorid (LF)

### Probenvorbereitung – Extraktion

Die Probenextrakte wurden wie folgt hergestellt: Eine Probenmenge von ca. 1 g wurde in 5 ml Essigsäure-Methanol-Gemisch suspendiert, 10 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt und anschließend zentrifugiert. Nachdem der Überstand in ein frisches Falcon-Röhrchen überführt wurde, wurde der Rückstand erneut in 5 ml frischer Extraktionslösung resuspendiert und der Extraktionsschritt wiederholt. Nach dem Transfer des zweiten Überstandes wurde die Extraktion ein drittes Mal wiederholt. Alle drei Überstände aus einer Probenportion wurden zusammengeführt und unter leichtem Argonstrom vollständig getrocknet. Der getrocknete Extrakt wurde dann in 2 ml Methanol-Wasser-Gemisch 1:1 (v/v) gelöst, erneut im Ultraschallbad behandelt und unverdünnte Rückstände durch Zentrifugation entfernt.

Tabelle 1: Probenvorbereitung

Parameter	Spezifikation
Probeneinwaage	ca. 1 g
Extraktionslösung	5 ml 0,5 %-iger Essigsäure in Methanol
Ultraschallbad, Extraktion	10 min
Zentrifugation, Extraktion	10 min bei 4500 rcf
Wiederholung Extraktionsschritt	Dreimal
Trocknung Extrakt	Vollständige Verdampfung unter Ar-Strom
Resuspensionslösung	2 ml Methanol-Wasser Gemisch 1:1 (v:v)

**Kalibrierung**

Die Kalibrierstandards wurden durch automatische Verdünnung einer vorgefertigten F-Stammlösungen (100 µg/l und 200 µg/l) in 0,5 %-iger HNO<sub>3</sub> hergestellt. Tabelle 2 zeigt die Konzentrationen der Kalibrierstandards. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 1 dargestellt. Basierend auf der Kalibrierkurve und den gemessenen Blindwerten wurde eine Nachweisgrenze von 2,386 µg/l Fluor für die MAS-Methode berechnet.

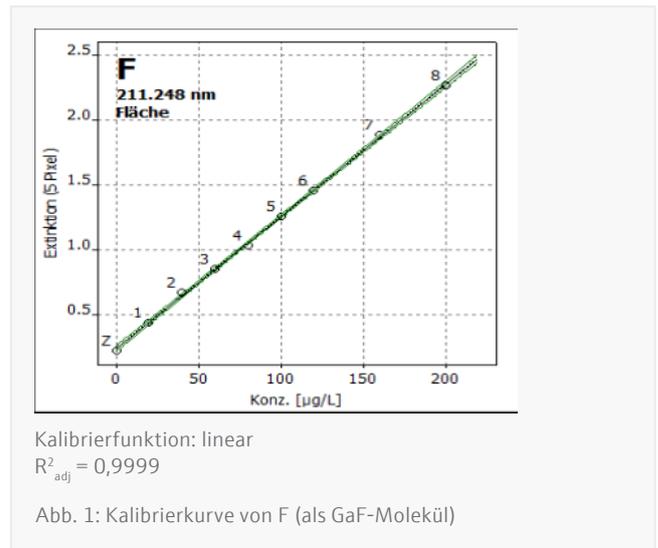


Tabelle 2: Konzentration der Kalibrierstandards (hergestellt aus: \* 100 µg/l oder \*\* 200 µg/l F-Stammlösung)

Standard	Konzentration der Stammlösung [µg/l]	Volumen der Stammlösung [µl]	Analytkonzentration F [µg/l]
Kal. std. 0	-	0	0
Kal. std. 1	100	4*	20
Kal. std. 2	100	8*	40
Kal. std. 3	100	12*	60
Kal. std. 4	100	16*	80
Kal. std. 5	100	20*	100
Kal. std. 6	200	12**	120
Kal. std. 7	200	16**	160
Kal. std. 8	200	20**	200

**Geräteparameter**

Für die Detektion von Fluor wurde das contrAA 800 (G/D) mit Graphitrohrtechnik und dem AS-GF-Autosampler, gemeinsam gesteuert durch die ASpect CS-Software, verwendet. Vor der Verwendung wurden die Graphitrohre zunächst mit Zirkonium (35 µl Stammlösung, sechsmal) beschichtet und anschließend mit Calciumlösung (25 µl einer 20 mg/l Ca-Lösung) und Pd/Mg/Zr-Modifier (15 µl) konditioniert. Fluor wird durch eine Reaktion mit der Galliumlösung und eine Messung der molekularen Absorptionsbande von Galliummonofluorid (GaF) bei 211,248 nm bestimmt. Jede Probe wurde dreimal analysiert.

Tabelle 3: Gerätespezifikation

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA800 G/D
Rohrtyp	PIN Plattform
Autosampler	AS-GF
Injektionsvolumen	4-20 µl (Standard), 20 µl (Probe)
Spüllösung	2 % HNO <sub>3</sub> , 0.05 % TritonX-100

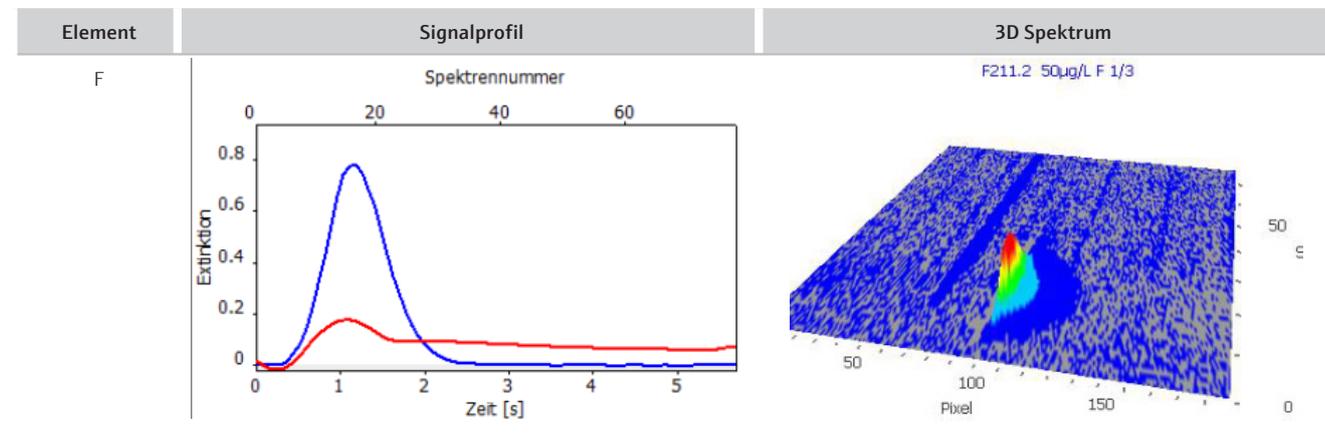
Tabelle 4: Methodeneinstellungen und Auswerteparameter

Wellenlänge [nm]	Anzahl Auswertepixel	Messzeit [s]	Modifizier	Reagenz	Basislinienkorrektur
211,248	55	66	3 µl Pd/Mg/Zr 3 µl NaAc Lösung	9 µl Ga Lösung	IBC

Tabelle 5: Ofenprogramm zur Detektion der GaF Moleküle

Schritt	Bezeichnung	Temperatur (°C)	Rampe (°C/s)	Haltdauer (s)	Gasspülung
1	Trocknen	65	4	5	Max.
2	Trocknen	80	5	25	Max.
3	Trocknen	90	5	20	Max.
4	Trocknen	110	5	10	Max.
5	Pyrolyse	700	50	10	Max.
6	Gasanpassung	700	0	5	Stopp
7	Atomisierung	1500	1500	6	Stopp
8	Reinigung	2450	500	5	Max.

Tabelle 6: Charakteristische Signalform und 3D-Spektrum



blau: Analytsignal, rot: Untergrundsignal

## Ergebnisse und Diskussion

Der EOF-Wert wurde in drei verschiedenen Klärschlamm- und Bodenproben jeweils mittels Dreifach-Messung bestimmt. In Tabelle 7 sind die gemessenen Fluor-Konzentrationen mit den entsprechenden RSD-Werten und den berechneten EOF-Werten aufgelistet.

Tabelle 7: Bestimmung des EOF in Klärschlamm- und Bodenproben

Probe	Probeneinwaage [mg]	Messwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	Probenkonzentration [ $\mu\text{g/kg}$ ]
Klärschlamm 1	1337,8	68,2	102,0
Klärschlamm 2	1098,9	49,1	89,4
NCS DC 73325	1005,3	6,28	18,8

Diese Ergebnisse stehen in einer guten Korrelation mit dem aus der Literatur<sup>[2]</sup> bekannten Konzentrationsbereich für ähnliche Proben.

Um die Zuverlässigkeit der etablierten Methode zu untersuchen, wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des gesamten Verfahrens ermittelt. Zu diesem Zweck wurden für den Klärschlamm 2 der Extraktionsschritt und der anschließende Fluornachweis unabhängig voneinander sechs Mal wiederholt. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 8 dargestellt. Der RSD-Wert (6 von 6) wurde mit 2,14 % ermittelt, was ein sehr gutes Ergebnis darstellt.

Tabelle 8: Reproduzierbarkeit der Methode (Extraktion und Detektion)

Probe	Probeneinwaage [mg]	Messwert [ $\mu\text{g/l}$ ]	Probenkonzentration [ $\mu\text{g/kg}$ ]
Klärschlamm 2_1	1007,4	44,2	87,9
Klärschlamm 2_2	1010,3	43,8	86,7
Klärschlamm 2_3	1300,1	57,6	88,6
Klärschlamm 2_4	1278,0	58,3	91,3
Klärschlamm 2_5	998,7	46,1	92,3
Klärschlamm 2_6	999,0	44,7	89,5
Klärschlamm 2_Mittelwert	1098,9	49,1	89,4 $\pm$ 1,91 (2,14 %)

Da aktuell kein Referenzmaterial für organisch gebundene Fluorverbindungen als Summenparameter verfügbar ist, wurde die Richtigkeit der beschriebenen Methode durch Zugabe (Spike) einer bekannten Konzentration verschiedener organischer Fluorverbindungen direkt zum Probenextrakt überprüft. Wie bereits aus der Literatur<sup>[3]</sup> bekannt ist und bei der Bestimmung von Fluor in Oberflächenwasserproben<sup>[4]</sup> gezeigt wurde, steigt die Wiederfindung von Spikes mit der thermischen Stabilität der zugesetzten Substanz. Die Wiederfindungsraten bei Zugabe von den Einzelsubstanzen wie 4-Fluorobenzoessäure (4-FBA) und Nonafluorbutan-1-sulfonsäure (PFBS) mit geringerer thermischer Stabilität (mit Siedepunkt 4-FBA: 253,7 °C und PFBS: 210–212 °C) war nicht zufriedenstellend. Bei der Zugabe von Lomefloxacin (mit einem Siedepunkt von 542,7 °C) wurde eine gute Wiederfindungsrate von 90,2 % erzielt.

Tabelle 9: Wiederfindungsrate von Spikes in Probe Klärschlamm 2

Spike Substanz	Siedepunkt [°C]	Spike Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	Messwert ohne Spike [ $\mu\text{g/l}$ ]	Messwert mit Spike [ $\mu\text{g/l}$ ]	Wiederfindungsrate [%]
LF	542,7	51,6	44,3	90,8	90,2

## Zusammenfassung

Die Quantifizierung von PFAS in verschiedenen festen Proben mit Hilfe eines Summenparameters ist mit der hier beschriebenen EOF-Methode mit dem contraAA 800 sehr schnell und einfach durchführbar. Die verwendete Probenvorbereitung ist gebräuchlich für die Analyse von festen Proben wie Schlämmen, Böden und Klärschlämmen. Auch die Analyse von anderen festen Materialien wie Fasern, Stoffen, etc. ist denkbar. Die Detektionsmethode von Fluor in den Extrakten mittels der Molekülaborption des in situ gebildeten Galliummonofluorids mit dem contraAA 800 ist voll automatisierbar und sehr nachweisstark. Die Ergebnisse der hier beschriebenen EOF-Messungen zeigen für die Klärschlämme deutlich höhere EOF-Werte gegenüber dem EOF-Wert für Boden. Die Reproduzierbarkeit wurde anhand einer Probe überprüft und ist mit ca. 2 % sehr gut. Die Wiederfindung einer organischen Fluorverbindung wurde mit über 90 % ermittelt.

Die EOF-Bestimmung mit dem contraAA 800 stellt neben der Einzelsubstanzanalytik eine sinnvolle Screeningmethode für fluorierte organische Verbindungen dar. Die Ergebnisse können relativ schnell ermittelt werden und lassen somit eine schnellere Handlungsmöglichkeit zu. Auch



Abb. 2: contraAA 800 D mit AS-GF Autosampler

unbekannte Verbindungen, die durch chemische Abbau- bzw. Umwandlungsprozesse entstehen können, werden mit erfasst. Zur Bewertung einer konkreten Auswirkung der Toxizität der PFAS auf Mensch, Tier und Natur ist der Nachweis der einzelnen Substanzen empfehlenswert.

## Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 10: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
contraAA 800 G	815-08001-2	High-Resolution Continuum Source AAS (HR-CS AAS) für Graphitrohrtechnik
AS-GF Autosampler	-	Bestandteil des Systems
Kühler	-	Bestandteil des Systems
Verbrauchsmaterialset G	810-60066-0	Verbrauchsmaterial für Graphittechnik novAA/ contraAA

## Referenzen

- [1] Umweltbundesamt: Das Magazin des Umweltbundesamtes 1/2020 Schwerpunkt PFAS - Gekommen um zu bleiben, Publikationen als PDF: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/schwerpunkt-1-2020-pfas>
- [2] Simon, F.; Gehrenkemper, L.; von der Au, M.; Wittwer, Ph.; Roesch, Ph.; Pfeifer, J.; Cossmer, A. and Meermann B. A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR-CS-GFMAS for soil samples. *Chemosphere*. 2022, 295, 133922
- [3] 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 GFMAS9, *Anal. Bioanal. Chem.* 2019 Jul; 411 (19): 4647-4660
- [4] Analytik Jena GmbH Applikationsschrift: Bestimmung von extrahierbarem, organisch gebundenem Fluor (EOF) in Oberflächengewässern mit Molekülaborptionsspektrometrie, 12/2020

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.

### 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 1.2 · Autor: OW, Anju  
 de · 09/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: AdobeStock/  
 bilanol