

Vollautomatische PFAS-Analyse

Online-SPE-LC-MS/MS-Methode gemäß DIN 38407-42

Dr. Thomas Brandsch

Die Kopplung von Gerstel-MultiPurposeSampler MPS und Online-SPE an ein LC-MS -System erlaubt die Spuren-analyse von PFAS mit Direktinjektion.

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzbereiche, ihrer Persistenz und Wasserlöslichkeit in der Umwelt weit verbreitet. Wegen ihrer Toxizität stellen PFAS eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar und u.a. unser Trinkwasser muss auf deren Präsenz kontrolliert werden. Die neue EU-Trinkwasserrichtlinie [1] sieht einen Grenzwert von 100 ng/L für die Summe von 20 Einzelverbindungen vor. Um diesen Grenzwert zu überwachen ist eine Bestimmungsgrenze von 30 ng/L für die Summe beziehungsweise 1,5 ng/L für jeden Einzelstoff notwendig. Auch bei Verwendung eines modernen Triple-Quadrupol-HPLC-MS-Systems ist daher eine Anreicherung der Analyten vor der eigentlichen Messung unumgänglich.

Hinzu kommt, dass man umweltrelevante PFAS nicht nur in sauberen Trinkwasserproben messen muss, sondern auch in Grund-, Oberflächen- und Abwasserproben. In diesem Fall ist die Abtrennung störender Begleitstoffe vor der Messung wünschenswert. Eine Möglichkeit diesen Anforderungen gerecht zu werden ist die Festphasenextraktion (SPE), wie sie z.B. in der DIN 38407-42 [2] zur Anwendung kommt. Aufgrund des anionischen Charakters der zu untersuchenden Stoffe, kommen schwache Ionenaustauscher-Kartuschen (weak anion exchange, WAX) zum Einsatz. Nach der Anreicherung der Analyten können diese SPE-Kartuschen sehr effektiv mit organischen Lösungsmitteln gewaschen werden. Die Elution erfolgt dann mit einer Lösung von Ammoniak in Methanol.

Online-SPE

Im Unterschied zu der klassischen SPE, wie sie z.B. in der Norm beschrieben ist, werden bei der Online-SPE kleinere Kartuschen benutzt, die mit Hilfe der HPLC direkt auf die Chromatographiesäule eluiert werden (s. Abb.1). Dadurch erhält man einen vollständigen Transfer der Analyten in das Mess-

system. Entsprechend können kleinere Probenvolumina eingesetzt werden. Ein Rechenbeispiel: der DIN-Norm folgend, erhält man nach der Aufarbeitung von 50 mL Wasserprobe ein Extraktvolumen von 1 mL, aus dem maximal 20 µL injiziert werden. Dieselbe Analytenmenge auf der Säule erhält man durch Aufgabe von 1 mL Probe in ein online-SPE-System.

Das Gerstel-SPE⁹⁰⁵ bietet außerdem die Möglichkeit des automatischen Kartuschenwechsels, und der gesamte Probenweg kann nach der Probenaufgabe durchgespült werden. Dies führt dazu, dass keine Verschleppung befürchtet werden muss. Alle Schritte eines typischen SPE-Protokolls (Konditionieren, Beladen, Waschen und Eluieren) können entsprechend durchgeführt werden. Nach der Elution von der Kartusche, wird diese aus dem HPLC-Fluss entfernt und die nächste Probe kann schon vorbereitet werden, während die Chromatographie noch weiterläuft. Das Ergebnis ist eine vollautomatische Probenvorbereitung, die zeitsparend parallel zu der Messung erfolgt.

Tab. 1: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32645, erhalten durch 9-fache Injektion von jeweils 1 mL blindwertfreier Wasserprobe in das online-SPE-System.

| Leerwertmethode (DIN 32645) | | | | |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------|
| Substanz | Messwert [Fläche] | rel. Standardabweichung [%] | Nachweis-Grenze [ng/l] | Bestimmungs-Grenze [ng/l] |
| Perfluorcarbonsäuren | | | | |
| PFBA | 570 | 10% | 0,47 | 1,41 |
| PFPeA | 76 | 13% | 0,09 | 0,27 |
| PFHxA | 1215 | 8% | 0,33 | 0,98 |
| PFHpA | 408 | 9% | 0,06 | 0,18 |
| PFOA | 1765 | 8% | 0,19 | 0,57 |
| PFNA | 259 | 12% | 0,20 | 0,60 |
| PFDA | 95 | 20% | 0,15 | 0,45 |
| Perfluorsulfonsäuren | | | | |
| PFBS | 33 | 31% | 0,05 | 0,15 |
| PFHxS | 9 | 55% | 0,23 | 0,69 |
| PFOS | 10 | 56% | 0,03 | 0,09 |

Besonderheiten der PFAS-Analytik

Bei der Übertragung der beschriebenen PFAS-Analytik auf das online-SPE-System galt es einige Herausforderungen zu meistern. In erster Reihe erfolgt die Elution der WAX-Kartuschen mit Ammoniak in Methanol. Dieses Eluat kann nicht direkt auf die HPLC-Säule geleitet werden, weshalb eine zusätzliche (isokratische) HPLC-Pumpe für die Elution der Kartusche verwendet wird. Im Anschluss wird dieses Eluat mit dem Anfangspuffer des analytischen Gradienten der (binären) HPLC zusammengeführt. Dies geschieht in einem Ventil des Online-SPE-Systems unter Verwendung eines speziellen Rotors. Das Ergebnis ist ein reduziertes Methanol/Wasser-Verhältnis und ein gesenkter pH-Wert, was zu einer Fokussierung der Analyten am Anfang der HPLC-Säule führt (s. Abb. 2).

Da die zusätzliche Pumpe nur Methanol fördert, kann keine „Delay-Column“ (zu Deutsch Verzögerungssäule) verwendet werden, die man in der PFAS-Analytik einsetzt, um Hintergrundbelastungen aus Lösungsmitteln und Pumpenbestandteilen von den Analyten aus der Probe abzutrennen. Auf der LC-Seite kann diese weiterhin eingesetzt werden, aber in Verbindung mit einem Online-SPE-System muss auf der SPE-Seite gesondert auf Blindwertfreiheit geachtet werden. Da die verwendeten Lösungsmittelvolumina sehr klein sind, können Blindwerte von unter 1 ng/L für alle PFAS-Einzelsubstanzen mit SPE erreicht werden. Diese entstammen nur dem System und den verwendeten Lösungsmitteln, und sind während einer Messreihe äußerst konstant. Die geforderten Bestimmungsgrenzen von 1,5 ng/L können daher erreicht und statistisch abgesichert werden (s. Tabelle).

Die langkettigen Perfluorsäuren neigen dazu an Oberflächen zu haften. In der DIN-Norm wird daher empfohlen, den Methanolgehalt in der Messlösung nicht unter 40% zu wählen, um Verluste zu vermeiden. Injiziert man Proben mit diesem Methanolgehalt auf die SPE-Kartusche, werden die kurzkettigen PFAS allerdings nicht zurückgehalten. Die Lösung dieses Problems liefert der multifunktionale Autosampler MPS, wie im folgenden Abschnitt dargestellt.

Die Online-Lösung

Das Analytenspektrum besteht nur aus organischen Säuren, weshalb in der DIN-Norm ein Verfahren beschrieben wird, wie die SPE-Kartusche vor der Elution nacheinander mit Wasser, Waschlösung (Aceton/Acetonitril/Ameisensäure 50:50:1) und Methanol gespült werden kann. Die Kombination von MultiPurposeSampler (MPS) und Online-SPE erlaubt es nun

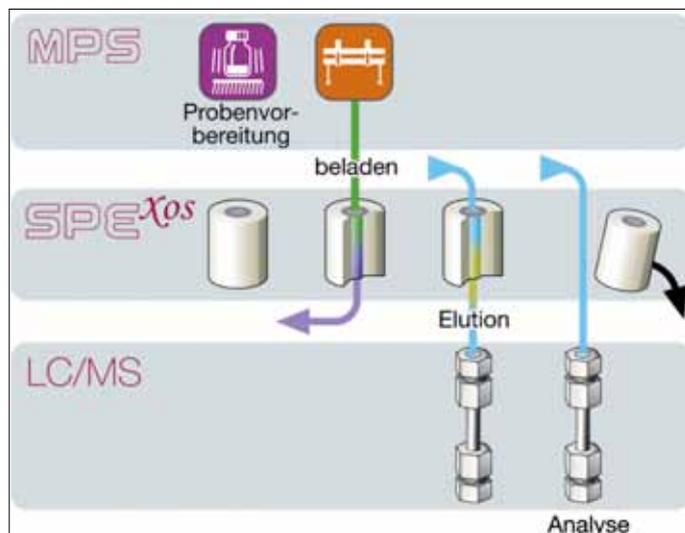


Abb. 1: Funktionsprinzip der Online-SPE mit automatischem Kartuschenwechsel.

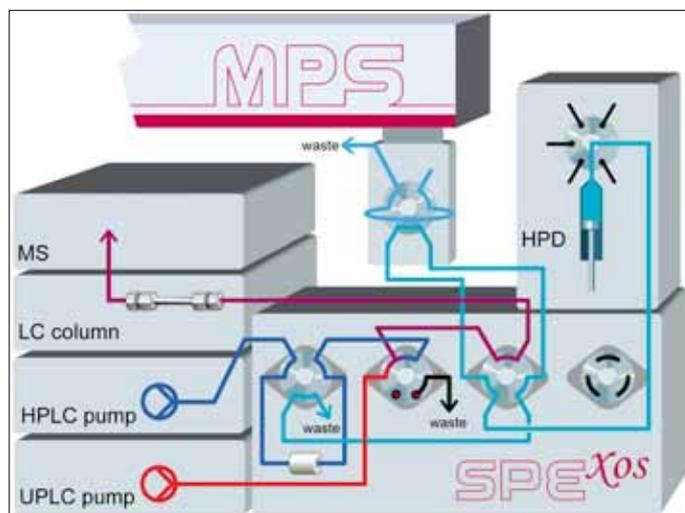


Abb. 2: Ventilschaltung bei der Elution der WAX-Kartuschen mit Peak Fokussierung auf der analytischen Säule.

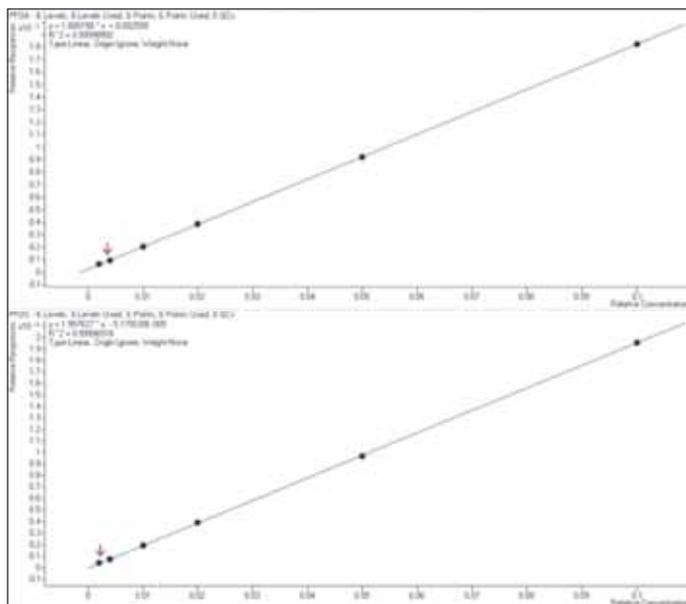


Abb. 4: Kalibriergeraden für PFOA und PFOS im Bereich 2 – 100 ng/l Wasser, erhalten durch Injektion von jeweils 1 ml in ein online-SPE-LC-MS-System.

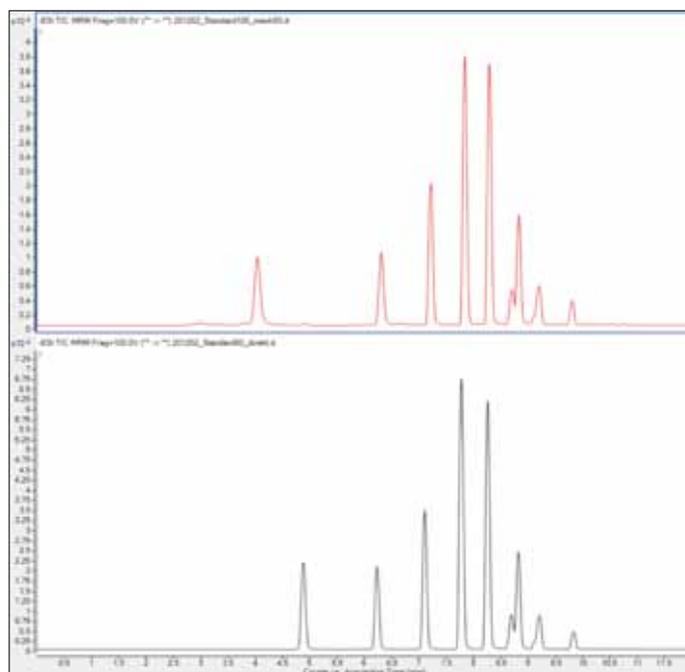


Abb. 3: Standardchromatogramm für PFAS jeweils 100 ng/l Wasser, erhalten durch Injektion von 1 ml in ein Online-SPE-LC-MS-System (rot) und ein Vergleichschromatogramm, erhalten durch Injektion von 2 µl einer Standardlösung von je 50 µg/l in Methanol (schwarz) .

diese Spülschritte über das Probenvial laufen zu lassen. Die entsprechende Spüllösung wird in das Vial gegeben, danach in die Probenschleife injiziert und anschließend auf die Kartusche geleitet. Dabei werden sowohl das Vial, als auch die Spritze und die Injektionsschleife gespült und eventuell adsorbierte Analyten auf die SPE-Kartusche überführt. Das Ergebnis ist ein Chromatogramm, das kaum von dem durch Direktinjektion erhaltenen Vergleichschromatogramm zu unterscheiden ist (s. Abb.3).

Die Online-SPE-LC-MS/MS-Lösung ermöglicht die vollautomatische Bestimmung ausgewählter PFAS im unteren ng/L-Bereich. Sie zeichnet sich durch eine einfache Probenhandhabung, einen geringen Lösungsmittelverbrauch und eine sehr gute Reproduzierbarkeit aus. Der Analytenumfang der DIN-Norm lässt sich problemlos auf jenen der EU-Trinkwasserrichtlinie erweitern. Durch das mehrfache Ausspülen des Vials, werden feine Schwebstoffe mit auf die SPE-Kartusche überführt und die daran adsorbierte PFAS werden somit auch erfasst.

Feststoffextrakte können ebenfalls über die Online-SPE gereinigt werden, indem ein Aliquot des Extraktes in der Injektionsspritze mit Wasser verdünnt wird. Im Anschluss wird dann die Spritze mit den oben genannten Lösungsmitteln gespült und die Spüllösungen mit injiziert, wodurch Verluste durch Adsorption auch in diesem Fall vermieden werden können. Dieses Vorgehen entspricht DIN 38414-14 [3].

[1] Richtlinie (EU) 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung)

[2] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42), Ausgabedatum 2011-03

[3] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14), Ausgabedatum 2011-08



Autor | Kontakt

Dr. Thomas Brandsch

Applikationsspezialist LC-MS/MS mit über 15 Jahre Erfahrung in der Umwelanalytik, darunter 5 Jahre als Abteilungsleiter Rückstandsanalytik eines privaten umwelanalytischen Labors

Gerstel GmbH & Co.KG

Eberhard-Gerstel-Platz 1 | 45473 Mülheim an der Ruhr | www.gerstel.com

Klarer Durchblick ...

EU-WRRL

PFAS

Glyphosat

SVOC

VOC

μ -Plastik

Geruch

BPA

AMPA

... und Effizienz im Wasserlabor



Automatisierte Analysenlösungen für die effiziente Bestimmung von ...

- Per- & polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) mittels online-SPE-LC-MS/MS
- **Glyphosat/AMPA** mittels online-SPE-LC-MS/MS (aktualisierte Methode)
- rund 100 Komponenten in Oberflächenwasser inklusive Sediment gemäß **EU-WRRL** in einem GC-MS/MS-Lauf, **lösemittelreduziert!**
- **Mikroplastik**-Massengehalt direkt in Filtertiegeln mittels TED-GC/MS
- **Geruchsverursachern**, wie z.B. Geosmin (analytisch und olfaktorisch)

Und was können wir für Sie tun?

GERSTEL

GERSTEL GmbH & Co. KG
Eberhard-Gerstel-Platz 1 · 45473 Mülheim an der Ruhr
Tel. 0208 / 76503-0 | gerstel@gerstel.de



NEU!
Filter-Tiegel:
Filtration und TED-
GC/MS-Bestimmung
von Mikroplastik im
Wasserfiltrat

