

	DIN 3608	
ICS 13.080.10 Feststoff – Bestimmung von Perfluoralkansäuren mittels LC-MS/MS nach oxidativem Aufschluss von Bodeneluaten (TOP-Assay) Solids – Determination of perfluoroalkanoic acids by LC-MS/MS after oxidative digestion of soil leachates (TOP-Assay) Solides – Dosage des précurseurs des acides perfluoroalcanoïques dans les éluats de sol par LC-MS/MS (TOP-Assay) Gesamtumfang 24 Seiten DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)		

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe und Abkürzungen	6
3.1 Begriffe	6
3.2 Abkürzungen	7
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	7
5 Störungen	8
6 Reagenzien	9
6.1 Allgemeines	9
7 Standardsubstanzen	9
7.1 Herstellung von Internen Standardlösungen	9
7.2 Herstellung der Dotierlösung der Laborkontrollprobe	10
8 Geräte	10
8.1 Allgemeines	10
9 Probenahme	11
10 Durchführung	11
10.1 Allgemeines	11
10.2 Probenaufbereitung	11
10.3 LC-MS/MS-Bestimmung	12
10.4 Berechnung des TOP-Assay	12
11 Qualitätssicherung	13
11.1 Allgemeines	13
11.2 Blindwerte	13
11.3 Laborkontrollprobe	13
11.4 Prüfung auf Vollständigkeit der Oxidation in den Probenextrakten	13
12 Angabe der Ergebnisse	14
13 Analysenbericht	14
Anhang A (informativ) Ergebnisse des Validierungsringversuchs	16
Anhang B (informativ) Beispiele für Konditionen zur Anreicherung mittels SPE	19
B.1 Allgemeines	19
B.2 Beispiel 1	19
B.3 Beispiel 2	19
B.4 Beispiel 3	19
B.5 Beispiel 4	20
Anhang C (informativ) Beispiel einer Ergebnisdarstellung	21
Anhang D (informativ) Massenübergänge einiger ausgewählter Vorläufersubstanzen	22
Anhang E (informativ) Umrechnungsfaktoren der PFCA in die jeweiligen Fluoräquivalente	23
Literaturhinweise	24

Tabellen

Tabelle 1 — PFCA, deren Bestimmung durch DIN 38407-42:2011-03 erprobt ist	8
Tabelle A.1 — Ergebnisse TOP-Assay Eluat 1	16
Tabelle A.2 — Ergebnisse TOP-Assay Eluat 2	16
Tabelle A.3 — Ergebnisse Einzelsubstanzen zu TOP-Assay Eluat 1	17
Tabelle A.4 — Ergebnisse Einzelsubstanzen zu TOP-Assay Eluat 2	17

Tabelle A.5 — Ergebnisse untersuchte Precursor-Verbindungen in der nicht-oxidierten Probe des Eluat 1	18
Tabelle A.6 — Ergebnisse untersuchte Precursor-Verbindungen in der nicht-oxidierten Probe des Eluat 2	18
Tabelle D.1 — Massenübergänge ausgewählter Vorläufersubstanzen	22
Tabelle E.1 — Umrechnungsfaktoren ausgewählter PFCA	23

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Unterausschusses NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind industriell hergestellte, beständige Verbindungen, bei denen einige (polyfluoriert) oder alle (perfluoriert) Wasserstoffatome formal durch Fluoratome am Kohlenstoffgerüst ersetzt sind. Wegen ihrer besonderen Eigenschaften wurden sie in der Vergangenheit auch als per- und polyfluorierte Tenside (PFT) bezeichnet. Sie finden Anwendung in Feuerlöschmitteln, galvanischen Bädern, als Bestandteile von Imprägniermitteln, in der fotochemischen Industrie und sind somit in vielen industriellen Abfall- und Abbauprodukten aufzufinden. Die Abkürzung PFC für Per- und polyfluorierte Chemikalien ist ebenfalls in Gebrauch, darunter fallen jedoch auch andere fluororganische Verbindungen.

Die Abkürzung PFCA steht für die Untergruppe der perfluorierten Carbonsäuren (z. B. PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA; siehe Tabelle 1).

Das in der englischsprachigen Literatur als TOP-Assay (TOP, en: Total Oxidizable Precursors) bezeichnete Analysenverfahren dient, ergänzend zur quantitativen Bestimmung von ausgewählten PFAS-Einzelverbindungen, zur Prüfung auf das potentielle Vorhandensein von Vorläufersubstanzen (en: precursor) in Form der bei der chemischen Oxidation gebildeten perfluorierten Carbonsäuren (PFCA).

Der TOP-Assay ist von Interesse, da es eine hohe Anzahl verschiedener möglicher PFAS gibt, von denen nur ein kleiner Anteil in der quantitativen PFAS-Einzelstoffanalytik zurzeit etabliert ist. Vor allem größere Ausgangsmoleküle, die in der Industrie verwendet wurden, werden in der Umwelt mit der Zeit zu den perfluorierten Säuren transformiert. Dieser Oxidationsmechanismus wird mit dem TOP-Assay im Labor simuliert, so dass eine Aussage über die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von derartigen Vorläufersubstanzen getroffen werden kann. Das erhaltene Ergebnis kann als „worst case“ Abschätzung dienen. Die chemisch induzierten Oxidationswege können in der Umwelt ggf. abweichend von denen im Labor gehen (z. B. Perfluoroalkansulfonamidoethanol-basierte Vorläufersubstanzen, wie z. B. EtFOSA, EtFOSAA, die mikrobiell zu PFOS abgebaut werden, während sie beim TOP-Assay zu PFOA transformiert werden).

Die Aufbereitung und Analyse beider Proben (unbehandelt und nach Oxidation) erfolgt nach DIN 38407-42:2011-03.

WARNUNG — Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument ist anwendbar für Verfahren zur Bestimmung der Bildung ausgewählter PFCA aus Vorläufersubstanzen in wässrigen Auszügen (Eluaten) von Bodenmaterialien und mineralischem Bauschutt mittels Flüssigchromatographie und massenspektrometrischer Detektion. Die untere Anwendungsgrenze beträgt 0,01 µg/l für die ausgewählten Einzelsubstanzen, wobei es bei matrixhaltigen Eluaten zu verfahrensbedingten Erhöhungen der unteren Anwendungsgrenze kommen kann.

ANMERKUNG Das Verfahren kann für die Analyse von Wässern angewendet werden, vorausgesetzt, seine Eignung wurde durch geeignete laborinterne Validierungsuntersuchungen nachgewiesen, siehe Anhang A.

In diesem Dokument werden der oxidative Aufschluss und die nachfolgende Berechnung der Gehaltsveränderungen der PFCA beschrieben. Hierzu wird die Probe aliquotiert und jeweils unaufgeschlossen analysiert. Die Gehaltsbestimmungen der PFAS in der nicht aufgeschlossenen und der aufgeschlossenen Teilprobe sind in DIN 38407-42:2011-03 gelistet.

Gegenstand des Dokuments ist das Potential zur Bildung für bestimmte PFCAs, (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA). Es wird hierbei jeweils der Gesamtgehalt der genannten Substanzen bestimmt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 19528, *Elution von Feststoffen — Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen*

DIN 19529, *Elution von Feststoffen — Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg*

DIN 38407-42:2011-03, *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)*

3 Begriffe und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 32645 und DIN 38402-51 sowie die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>
- DKE-IEV: verfügbar unter <https://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1 Begriffe

3.1.1

Vorläufersubstanz

en **precursor**

polyfluoriertes Molekül, das unter oxidativen Bedingungen zu einer PFCA transformieren kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Die so definierten Vorläufersubstanzen führen zum Beitrag des TOP-Assay (siehe 3.1.2)

3.1.2

TOP-Assay

Zunahme der PFCA-Konzentration bei oxidativem Aufschluss mittels Peroxodisulfat im alkalischen Milieu

Anmerkung 1 zum Begriff: $\text{TOP-Assay } (\Delta\text{PFCA}) [\mu\text{g/l}] = \sum \text{PFCA oxidiertes Aliquot } [\mu\text{g/l}] - \sum \text{PFCA unbehandeltes Aliquot } [\mu\text{g/l}]$

Anmerkung 2 zum Begriff: Alle im Sinne dieses Dokuments zu Perfluorcarbonsäuren (C4 bis C10; siehe Tabelle 1) oxidierbaren, in der wässrigen Probe vorliegenden, Vorläufersubstanzen werden bei diesem Verfahren durch die Zunahme der PFCA-Konzentration (ΔPFCA) erfasst. Eine exakte Zuordnung zu bestimmten Vorläufersubstanzen beim TOP-Assay ist nicht möglich, da die Produkte von verschiedensten Vorläufern stammen können, deren Identität bei der Oxidation verloren geht. Diese Definition ist eine Konvention. Aufgrund abweichender Oxidationsprozesse in der Natur kann es in der tatsächlichen Umwandlung im Umweltmedium zu signifikanten Unterschieden in der Natur und der Konzentration der Oxidationsprodukte kommen. Die Größe dient daher lediglich als Methode zur Abschätzung des Gehalts an PFCA-Vorläufern.

Anmerkung 3 zum Begriff: Es können im Grundsatz längerkettige PFCA mit berücksichtigt werden, diese liefern jedoch in der Praxis in der Regel keinen signifikanten Beitrag zum TOP-Assay. Die Angabe des Ergebnisses kann alternativ auch als molare Größe [z. B. mmol/l] erfolgen.

Anmerkung 4 zum Begriff: Wird mittels des TOP-Assays auch die Vorläufersubstanz DONA erfasst, wird empfohlen das Einzelparameterspektrum um PFMoPrA (als Transformationsprodukt von DONA) zu erweitern.

3.2 Abkürzungen

PFAS	Per-/Polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFC	Per-/Polyfluorinated compounds/chemicals
PFT	Per-/Polyfluorierte Tenside
PFCA	Perfluorierte Carbonsäuren
FOSA	Perfluorooctansulfonamid
(n : 2) FTCA	(n : 2) gesättigte Fluortelomercarbonsäure
n : 3 Säure	Biotransformationsprodukt eines (n + 1) : 2 Fluorotelomeralkohols
(n : 2) FTSA	(n : 2) Fluortelomersulfonsäure
EtFOSAA	N-Ethyl Perfluorooctansulfonamid
PFMoPrA	Perfluoro-3-methoxypropansäure
DONA	Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure
di-PAP	polyfluorierte Alkylphosphatdiester
SPE	Solid Phase Extraction

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Eluatprobe wird in zwei Aliquote geteilt. Ein Aliquot wird nach DIN 38407-42:2011-03 analysiert. Das zweite Aliquot wird nach diesem Dokument unter basischen Bedingungen mittels Peroxodisulfat unter Hitzezufuhr chemisch oxidiert. Der Extrakt wird dann parallel zur nicht oxidativ behandelten Probe über SPE angereichert. Ausgewählte PFCA aus beiden Proben werden quantitativ mittels LC-MS/MS bestimmt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Hierbei gilt auf Basis der in 3.1.2 definierten Konvention der Zuwachs an PFCAs als entsprechendes Potential an nachzubildenden PFCAs aus entsprechenden Vorläuferverbindungen.

In Tabelle 1 sind PFCA gelistet, für die dieses Dokument anwendbar ist. Bei den potenziellen Vorläufersubstanzen handelt es sich um eine große Anzahl an PFAS. In die Klasse der Vorläufersubstanzen fallen unter anderem die per- und polyfluorierten Alkylsulfonamide (z. B. FOSA, MeFOSAA), polyfluorierte Telomerverbindungen (z. B. 8 : 2 FTSA) oder die sogenannten Capstone-Produkte.

Tabelle 1 — PFCA, deren Bestimmung durch DIN 38407-42:2011-03 erprobt ist

Substanz	Kurzbezeichnung	Summenformel	Rel. Molare Masse	CAS-RN ^a
Perfluorbutansäure	PFBA	C ₄ HO ₂ F ₇	214,04	375-22-4
Perfluorpentansäure	PFPeA	C ₅ HO ₂ F ₉	264,05	2706-90-3
Perfluorhexansäure	PFHxA	C ₆ HO ₂ F ₁₁	314,05	307-24-4
Perfluorheptansäure	PFHpA	C ₇ HO ₂ F ₁₃	364,06	375-85-9
Perfluoroctansäure	PFOA	C ₈ HO ₂ F ₁₅	414,07	355-67-1
Perfluornonansäure	PFNA	C ₉ HO ₂ F ₁₇	464,08	375-95-1
Perfluordecansäure	PFDA	C ₁₀ HO ₂ F ₁₉	514,08	335-76-2
^a CAS-RN Chemical Abstracts Services Registrier-Nummer.				

ANMERKUNG 1 Bei entsprechender Eignung (Erreichen der Empfindlichkeit und Berücksichtigung des Matrix-Einflusses) kann alternativ die hochauflösende Massenspektrometrie (HPLC-HRMS) verwendet werden.

ANMERKUNG 2 Alternativ zur Probenvorbereitung mittels SPE können die Aliquote mittels Direktinjektion auf das LC-MS/MS aufgegeben werden, vorausgesetzt, die Eignung dieser Verfahrensmodifikation wurde durch geeignete laborinterne Validierungsuntersuchungen nachgewiesen. Hierbei ist im Speziellen auf den Umgang mit eventuellen hohen Salzfrachten durch die Probe und/oder die Oxidationsreaktion zu achten.

Bei der technischen Herstellung von Perfluoralkylverbindungen durch elektrochemische Fluorierung von Kohlenwasserstoff-Ausgangsprodukten entstehen Isomerengemische. Neben den unverzweigten Isomeren können daher auch häufig verzweigte Isomere von den zu bestimmenden Verbindungen in den zu untersuchenden Proben vorkommen. Da die verzweigten Isomere chromatographisch nur teilweise voneinander getrennt werden können, legt das in der DIN 38407-42:2011-03 beschriebene Verfahren eine Konvention zur Quantifizierung des Gesamtgehalts aller Isomere des jeweiligen Perfluoralkylsulfonats bzw. Perfluoralkylcarboxylats fest.

5 Störungen

Es dürfen zur Quantifizierung der PFCA nach DIN 38407-42:2011-03 nur interne Standards zugefügt werden, die durch die Oxidation nicht verändert werden. Dies ist bei Verwendung der dort genannten Bezüge sichergestellt.

Spuren an organischen Lösemitteln in der Wasserprobe können den Oxidationsprozess beeinflussen und zu verringerten Oxidationsausbeuten führen.

In den Bodeneluat als Matrixbestandteile auftretende Salzfrachten und Schwebstoffgehalte können die Bestimmung stören. Hier kann es im Einzelfall zu Einschränkungen bezüglich des Arbeitsbereichs kommen.

Bodeneluate mit hohem Anteil an organischen Matrixbestandteilen (DOC > 150 mg/l) können durch zusätzlichen Verbrauch an Oxidationsmittel die Oxidationsausbeuten verringern. Die Eluate müssen in diesem Fall nach Möglichkeit entsprechend dem Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (en: dissolved organic carbon, DOC-Gehalt) vorverdünnt bzw. in Einzelfällen ggf. die Menge an zugegebenem Oxidationsmittel angepasst.

Grundsätzlich müssen die in DIN 38407-42:2011-03 genannten Störungen berücksichtigt werden.

Der TOP-Assay muss grundsätzlich als Konventionsmethode angesehen werden. Das ΔPFCA ist beeinflusst durch die im Folgenden genannten Mechanismen:

— Aus einem Vorläufermolekül können durch den chemischen Oxidationsprozess mehrere PFCA entstehen (z. B. enthält di-PAP zwei Alkylketten, die jeweils zu PFCA oxidiert werden).