

## DIN EN 17892



ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2022-10-12

**Entwurf**

**Wasserbeschaffenheit –  
Bestimmung der Summe der perfluorierten Substanzen (Summe der  
PFAS) im Trinkwasser –  
Methode mittels Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie  
(LC/MS);  
Deutsche und Englische Fassung prEN 17892:2022**

Water quality –

Determination of the sum of perfluorinated substances (Sum of PFAS) in drinking water –

Method using liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS);

German and English version prEN 17892:2022

Qualité de l'eau –

Détermination de la somme des substances perfluorées (somme des PFAS) dans l'eau  
potable –

Méthode utilisant la chromatographie liquide/spectrométrie de masse (LC/MS);

Version allemande et anglaise prEN 17892:2022

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-08-12 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter [www.din.de/go/entwuerfe](http://www.din.de/go/entwuerfe) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [naw@din.de](mailto:naw@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe](http://www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 71 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17892:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-03-02-21 AK „Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung der Summe der perfluorierten Substanzen (Summe der PFAS) im Trinkwasser – Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie (LC/MS) (F 55):

### Verfahren DIN EN 17892 — F 55

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

|            |       |                   |
|------------|-------|-------------------|
| ISO 5667-1 | siehe | DIN EN ISO 5667-1 |
| ISO 5667-3 | siehe | DIN EN ISO 5667-3 |
| ISO 5667-5 | siehe | DIN ISO 5667-5    |
| ISO 5667-6 | siehe | DIN EN ISO 5667-6 |
| ISO 5725-2 | siehe | DIN ISO 5725-2    |

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

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft — Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) —gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung der Summe der perfluorierten Substanzen (Summe der PFAS) im Trinkwasser — Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie (LC/MS) (F 55).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung* sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin, Auskunft.

## **Nationaler Anhang NA** (informativ)

### **Literaturhinweise**

*DIN EN ISO 5667-1, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

*DIN EN ISO 5667-3, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

*DIN EN ISO 5667-6, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern*

*DIN ISO 5667-5, Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen*

*DIN ISO 5725-2, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

**Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Summe der perfluorierten Substanzen  
(Summe der PFAS) im Trinkwasser – Methode mittels  
Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie (LC/MS)**

Water quality – Determination of the sum of perfluorinated substances (Sum of PFAS) in drinking water –  
Method using liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS)

Qualité de l'eau – Détermination de la somme des substances perfluorées (somme des PFAS) dans l'eau pota-  
ble – Méthode utilisant la chromatographie liquide/spectrométrie de masse (LC/MS)

## **Inhalt**

|                                                                                                           | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort . . . . .                                                                            | 4     |
| Einleitung . . . . .                                                                                      | 5     |
| 1 Anwendungsbereich . . . . .                                                                             | 6     |
| 2 Normative Verweisungen . . . . .                                                                        | 6     |
| 3 Begriffe . . . . .                                                                                      | 6     |
| 4 Grundlage des Verfahrens . . . . .                                                                      | 7     |
| 5 Störungen . . . . .                                                                                     | 11    |
| 5.1 Probennahme . . . . .                                                                                 | 11    |
| 5.2 Blindwerte . . . . .                                                                                  | 11    |
| 5.3 Störungen, die während der Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie<br>auftreten . . . . . | 11    |
| 6 Reagenzien . . . . .                                                                                    | 12    |
| 7 Geräte . . . . .                                                                                        | 14    |
| 8 Probennahme . . . . .                                                                                   | 15    |
| 9 Durchführung . . . . .                                                                                  | 15    |
| 9.1 Teil A: Direktinjektions-Methode . . . . .                                                            | 15    |
| 9.1.1 Allgemeines . . . . .                                                                               | 15    |
| 9.1.2 Probenahme . . . . .                                                                                | 15    |
| 9.1.3 Probenvorbereitung . . . . .                                                                        | 16    |
| 9.2 Teil B: Methode mit SPE-Anreicherung . . . . .                                                        | 16    |
| 9.2.1 Allgemeines . . . . .                                                                               | 16    |
| 9.2.2 Probennahme . . . . .                                                                               | 16    |
| 9.2.3 Probenvorbereitung . . . . .                                                                        | 16    |
| 9.2.4 Extraktion . . . . .                                                                                | 17    |
| 9.3 Betriebsbedingungen für die LC-MS/MS . . . . .                                                        | 18    |
| 9.4 Bestimmung der Blindwerte . . . . .                                                                   | 21    |
| 9.5 Identifizierung . . . . .                                                                             | 21    |
| 9.6 Kalibrierung . . . . .                                                                                | 22    |
| 9.6.1 Allgemeine Anforderungen . . . . .                                                                  | 22    |
| 9.6.2 Kalibrierung mit externem Standard . . . . .                                                        | 23    |
| 9.6.3 Kalibrierung mit internem Standard . . . . .                                                        | 24    |
| 9.6.4 Prüfung der Kalibrierung . . . . .                                                                  | 25    |
| 10 Berechnung . . . . .                                                                                   | 26    |
| 10.1 Konzentrationsberechnung mittels Kalibrierfunktion . . . . .                                         | 26    |
| 10.2 Konzentrationsberechnung mittels Kalibrierung über externe Standards . . . . .                       | 26    |
| 10.3 Konzentrationsberechnung mittels Kalibrierung über interne Standards . . . . .                       | 26    |
| 10.4 Behandlung von Ergebnissen außerhalb des Kalibrierbereichs . . . . .                                 | 27    |
| 10.5 Berechnung verzweigter Isomere . . . . .                                                             | 27    |
| 11 Bestimmung der Wiederfindung . . . . .                                                                 | 27    |
| 11.1 Wiederfindung . . . . .                                                                              | 27    |
| 11.2 Wiederfindung interner Standards . . . . .                                                           | 28    |
| 12 Angabe der Ergebnisse . . . . .                                                                        | 29    |
| 13 Analysenbericht . . . . .                                                                              | 29    |
| Anhang A (informativ) Verfahrenskennndaten . . . . .                                                      | 30    |
| Anhang B (informativ) Instrumentelle Bedingungen und Chromatogramme . . . . .                             | 31    |
| Literaturhinweise . . . . .                                                                               | 34    |

## Bilder

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Bild B.1 — Perfluoralkylcarbonsäuren und Perfluorooctansulfonamid . . . . .                                           | 32 |
| Bild B.2 — Perfluoralkansulfonsäuren, 6 : 2 Fluortelomersulfonsäure und<br>Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure . . . . . | 33 |

## Tabellen

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1 — Analyten, für die eine Bestimmung nach dieser Methode validiert wurde . . . . .                | 8  |
| Tabelle 2 — Ausgewählte Ionen, die in der Bestimmung (der Zielsubstanz) verwendet werden .                 | 18 |
| Tabelle 3 — ausgewählte Ionen zur Bestimmung interner Standards und korrespondierende<br>Analyten. . . . . | 19 |
| Tabelle 4 — Erläuterung der Indizes . . . . .                                                              | 23 |
| Tabelle B.1 — Beispiel für instrumentelle LC-MS/MS-Bedingungen . . . . .                                   | 31 |

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17892:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

## Einleitung

Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) (Referenz [1]) sind industriell hergestellte Chemikalien, bei denen einige oder alle Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst durch Fluoratome ersetzt wurden. Die Gruppe der PFAS umfasst annähernd 5 000 Einzelsubstanzen. Es handelt sich um eine Gruppe von weit verbreitet angewendeten, künstlich hergestellten Chemikalien. Perfluoralkylsubstanzen sind persistent und reichern sich in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkettenlänge im Laufe der Zeit im menschlichen Körper und in der Umwelt an. Aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften und ihrer Stabilität fanden einige dieser Verbindungen breite Verwendung in der Industrie, als Komponenten in Feuerlöschschaum oder für Verbraucherprodukte.

Aufgrund der zahlreichen Anwendungsgebiete und der Resistenz gegenüber biologischem Abbau sind PFAS heute allgegenwärtig als Hintergrundkontamination in der Umwelt nachweisbar. Die Freisetzung bei Produktionsprozessen oder die Anwendung von PFAS-haltigen Feuerlöschschäumen führte in einigen Gebieten zu hohen lokalen Konzentrationen (Referenz [2]).

2001 hat der größte PFOS Produzent den Stoff freiwillig aus seinem Portfolio genommen und seit 2011 bzw. 2020 dürfen PFOS und PFOA sowie ihre Derivate bis auf wenige Ausnahmen nicht mehr in der Europäischen Union verwendet oder vermarktet werden (Referenz [4]). Trotz dieser Maßnahmen stellen PFAS ein wichtiges Altlastenproblem dar, welches es zu bewältigen gilt.

PFAS – insbesondere die kürzerkettigen – können durch Herstellung, Anwendung und Entsorgung in den Wasserkreislauf gelangen. In der EU-Trinkwasserrichtlinie EU 2020/2184 (Referenz [5]) werden PFAS als zu überwachender Parameter aufgeführt, mit einem maximal zulässigen Parameterwert von 0,10 µg/l als Summe von 20 ausgewählten PFAS. Diese umfassen perfluorierte, Carbon- und perfluorierte Sulfonsäuren mit einer Kettenlänge von jeweils vier bis dreizehn Kohlenstoffatomen.

Längerkettige Verbindungeng wie PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS reichern sich im menschlichen Blut und in der Leber an und ihre Halbwertszeiten im menschlichen Organismus betragen mehrere Jahre. Im Jahr 2020 hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) auf Basis epidemiologischer Studien und der sehr empfindlichen Wirkung auf das menschliche Immunsystem für die vier genannten Substanzen PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS eine wöchentlich maximal tolerierbare Aufnahmemenge (TWI) von 4,4 ng/kg Körpergewicht abgeleitet (Referenz [3]).

Wegen des niedrigen TWI, den die EFSA für die vier Substanzen PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS empfiehlt, sollte zumindest die Analyse dieser vier EFSA-PFAS mit einer Nachweisgrenze weit unter dem maximal zulässigen Parameterwert von 0,10 µg/l möglich sein.

**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.

**WICHTIG** — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Dokument Fachleute oder Fach-einrichtungen einzuschalten.

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des gelösten Anteils ausgewählter Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) mittels Flüssigkeitschromatografie-Tandem-Massenspektrometrie (LC MS/MS) in nicht filtriertem Trinkwasser fest, welches weniger als 0,5 g/l Feststoffpartikel (SPM) enthält. Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere Wasserarten wie Süßwasser (z. B. Grundwasser, Oberflächenwasser) oder behandeltes Abwasser muss für jeden Einzelfall separat validiert werden.

Für jede Zielverbindung werden sowohl eventuell auftretende verzweigte Isomere als auch das jeweilige unverzweigte Isomer zusammen quantifiziert. Die mit dieser Methode ermittelte Stoffauswahl ist repräsentativ für eine Vielzahl von PFAS. Die in Tabelle 1 aufgeführten Analyten sind validiert und können mit dieser Methode bestimmt werden. Die Liste in dieser Tabelle kann je nach Zweck und Schwerpunkt der Methode modifiziert werden. Der untere Anwendungsbereich dieser Methode kann abhängig von der Empfindlichkeit der verwendeten Geräte und der Matrix der Proben variieren. Für zahlreiche Stoffe, für die diese Norm gilt, kann eine Bestimmungsgrenze (LOQ) von 1 ng/l erreicht werden. Die Verwendung einer Direktinjektion mit großem Probenvolumen, wie in Teil A beschrieben, oder von SPE, wie in Teil B beschrieben, ermöglicht niedrigere LOQs. Analytische Limitierungen können bei kurzkettigen PFAS oder PFAS mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen in der Kohlenstoffkette auftreten. Tatsächlich erreichbare LOQs können auch von den Blindwerten abhängig sein, die in den einzelnen Laboren erzielt werden können.

**ANMERKUNG** Dieses Dokument ermöglicht die Analyse der 20 PFAS, die in Anhang III Teil B Punkt 3 der EU-Trinkwasserrichtlinie EU 2020/2184 zur Überwachung des maximal zulässigen Parameterwerts von 0,10 µg/l für die Summe der PFAS aufgeführt sind.

Darüber hinaus können mithilfe dieses Dokuments auch Alternativen und Ersatzstoffe für diese PFAS-Substanzen analysiert werden.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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).

ISO 5667-1, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*

ISO 5667-5, *Water quality — Sampling — Part 5: Guidance on sampling of drinking water from treatment works and piped distribution systems*

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods — Part 1: Linear calibration function*

ISO 21253-1, *Water quality — Multi-compound class methods — Part 1: Criteria for the identification of target compounds by gas and liquid chromatography and mass spectrometry*

ISO 21675, *Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)*

CEN/TS 16800, *Anleitung zur Validierung von physikalisch-chemischen Analysenverfahren*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC unterhalten terminologische Datenbanken zur Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen:

- ISO Online Browsing-Plattform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

### 3.1

#### **Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen**

##### **PFAS**

fluorierte Stoffe, die mindestens ein vollständig fluoriertes Methyl- oder Methylen-Kohlenstoffatom enthalten

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Begriff wird im weiteren Sinne auch für Substanzen verwendet, die Chlor und Sauerstoff in einer Polyfluoralkylstruktur enthalten (Referenz [1]).

Anmerkung 2 zum Begriff: Es existieren einige Ausnahmen, so dass jede Chemikalie mit mindestens einer perfluorierten Methylgruppe (CF<sub>3</sub>-) oder einer perfluorierten Methylengruppe (-CF<sub>2</sub>-) verwendet werden kann.

Anmerkung 3 zum Begriff: Innerhalb gesetzlicher Regelungen (z. B. Europäische Trinkwasserrichtlinie (Referenz [5])) kann die Definition von PFAS abweichen und beispielsweise auf Stoffe mit definierter Kettenlänge beschränkt sein.

## **4 Grundlage des Verfahrens**

Teil A dieses Dokuments umfasst eine Methode, die eine Direktinjektion und LC-MS/MS verwendet: Ein Aliquot der unfiltrierten Wasserprobe wird mit Methanol verdünnt und mit einer Lösung von isotope markierten internen Standards versetzt. Die verdünnte Wasserprobe wird direkt in das Analysensystem injiziert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen erfolgt mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie-Detektion (LC-MS/MS).

Teil B dieses Dokuments umfasst eine Methode, die eine Festphasenextraktion analog ISO 21675 vor der LC-MS/MS-Messung verwendet: Die in Tabelle 1 aufgeführten Analyten werden aus der Wasserprobe durch Festphasenextraktion unter Verwendung eines schwachen Anionenaustauscher-Sorbens extrahiert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen erfolgt mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie-Detektion (LC-MS/MS).

Die Methode kann zur Bestimmung weiterer PFAS-Verbindungen verwendet werden, sofern die Genauigkeit für jeden Fall getestet und verifiziert wurde und die Lagerbedingungen von Proben und Referenzlösungen validiert wurden.

# - Entwurf -

**Tabelle 1 — Analyten, für die eine Bestimmung nach dieser Methode validiert wurde**

| Analyt                                | IUPAC Name <sup>a</sup>                                                                | Formel                                           | Abkürzung | CAS-RN <sup>b</sup> |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------|---------------------|
| Perfluor- <i>n</i> -butansäure        | 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutansäure                                                     | C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>    | PFBA      | 375-22-4            |
| Perfluor- <i>n</i> -Pentansäure       | 2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluorpentansäure                                                 | C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>    | PFPeA     | 2706-90-3           |
| Perfluor- <i>n</i> -Hexansäure        | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Undekafluorhexansäure                                            | C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>   | PFHxA     | 307-24-4            |
| Perfluor- <i>n</i> -Heptansäure       | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Tridekafluorheptansäure                                      | C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>   | PFHpA     | 375-85-9            |
| Perfluor- <i>n</i> -Oktansäure        | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Pentadecafluoroktansäure                                 | C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>   | PFOA      | 335-67-1            |
| Perfluor- <i>n</i> -Nonansäure        | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Heptadecafluorononansäure                            | C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>   | PFNA      | 375-95-1            |
| Perfluor- <i>n</i> -Dekansäure        | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Nonadecafluordekansäure                       | C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>  | PFDA      | 335-76-2            |
| Perfluor- <i>n</i> -Undekansäure      | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Heneicosafluorundekansäure              | C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>  | PFUnDA    | 2058-94-8           |
| Perfluor- <i>n</i> -Dodekansäure      | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Tricosafluordodekansäure          | C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>  | PFDoDA    | 307-55-1            |
| Perfluor- <i>n</i> -Tridekansäure     | 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Pentacosafluortridekansäure | C <sub>13</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>2</sub>  | PFTrDA    | 72629-94-8          |
| Perfluor- <i>n</i> -Butansulfonsäure  | 1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutan-1-sulfonsäure                                         | C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S  | PFBS      | 375-73-5            |
| Perfluor- <i>n</i> -Pentansulfonsäure | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-Undekafluorpentan-1-sulfonsäure                                  | C <sub>5</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub> S | PFPeS     | 2706-91-4           |
| Perfluor- <i>n</i> -Hexansulfonsäure  | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Tridekafluorhexan-1-sulfonsäure                              | C <sub>6</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S | PFHxS     | 355-46-4            |

# - Entwurf -

**Tabelle 1** (fortgesetzt)

| Analyt                                            | IUPAC Name <sup>a</sup>                                                                      | Formel                                                           | Abkürzung         | CAS-RN <sup>b</sup> |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------|
| Perfluor- <i>n</i> -Heptansulfonsäure             | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-Pentadekafluorheptan-1-sulfonsäure                             | C <sub>7</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S                 | PFHpS             | 375-92-8            |
| Perfluor- <i>n</i> -Oktansulfonsäure              | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadekafluoroktan-1-sulfonsäure                          | C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S                 | PFOS              | 1763-23-1           |
| Perfluor- <i>n</i> -Nonansulfonsäure              | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Nonadekafluornonan-1-sulfonsäure                       | C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S                 | PFNS              | 68259-12-1          |
| Perfluor- <i>n</i> -Dekansulfonsäure              | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heneicosafluordekan-1-sulfonsäure               | C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>3</sub> S                | PFDS              | 335-77-3            |
| Perfluor- <i>n</i> -Undekansulfonsäure            | 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 9,9,10,10,11,11,11-Tricosafluorundekan-1-sulfonsäure          | C <sub>11</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>3</sub> S                | PFUnDS            | 749786-16-1         |
| Perfluor- <i>n</i> -Dodekansulfonsäure            | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Pentacosafluordodekan-1-sulfonsäure | C <sub>12</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>3</sub> S                | PFDoDS            | 79780-39-5          |
| Perfluor- <i>n</i> -Tridekansulfonsäure           | 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-Pentacosafluordekan-1-sulfonsäure     | C <sub>13</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>3</sub> S                | PFTrDS            | 791563-89-8         |
| 4:2 Fluortelomersulfonsäure                       | 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexan-1-sulfonsäure                                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S    | 4:2 FTSA          | 27619-93-8          |
| 6:2 Fluortelomersulfonsäure                       | 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridekafluoroktan-1-sulfonsäure                                    | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S   | 6:2 FTSA          | 27619-97-2          |
| 8:2 Fluortelomersulfonsäure                       | 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10, 10-Heptadekafluordecan-1-sulfonsäure                      | C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S  | 8:2 FTSA          | 39108-34-4          |
| Perfluoroktansulfonamid                           | 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Heptadekafluor-1-oktansulfonamid                           | C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S  | FOSA              | 754-91-6            |
| <i>N</i> -Ethylperfluoroktansulfonamidoessigsäure | 2-[Ethyl(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadekafluoroktylsulfonyl) amino]essigsäure     | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S | <i>N</i> -EtFOSAA | 2991-50-6           |
| Hexafluorpropylenoxid Dimersäure                  | 2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)propansäure                            | C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>                   | HFPO-DA           | 13252-13-6          |
| 4,8-Dioxa-3H-perfluornonansäure                   | 2,2,3-Trifluor-3-[1,1,2,2,3,3-hexafluor-3-(tri-fluormethoxy)propoxy]propansäure              | C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>4</sub>     | DONA              | 919005-14-4         |

**- Entwurf -**

**Tabelle 1** (*fortgesetzt*)

| Analyt                                                                                                                                   | IUPAC Name <sup>a</sup>                                                                    | Formel                                             | Abkürzung       | CAS-RN <sup>b</sup> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------|---------------------|
| Perfluor-3-methoxypropansäure                                                                                                            | 2,2,3,3-Tetrafluor-3-(trifluormethoxy)propansäure                                          | C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>3</sub>      | PFMPA (PF4OPeA) | 377-73-1            |
| 9-Chlorhexa-dekafluor-3-oxanonan-1-sulfonsäure                                                                                           | 2-(6-Chlor-1,1,2,2, 3,3,4,4,5,5,6,6-dodeka-fluorhexoxy)-1,1,2,2-tetrafluorethansulfonsäure | C <sub>8</sub> HClF <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S | 9Cl-PF3ONS      | 73606-19-6          |
| <sup>a</sup> IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry<br><sup>b</sup> CAS-RN: Chemical Abstract Services Registry Number |                                                                                            |                                                    |                 |                     |

## 5 Störungen

### 5.1 Probennahme

Langkettige PFAS (z. B. Perfluoralkylcarbonsäuren mit  $x \geq 7$  und Perfluoralkansulfonsäuren mit  $x \geq 6$ , wobei  $x$  die Anzahl der perfluorierten C-Atome in der Kette ist) können sich auf die Grenzflächen Wasser/Behälter und Wasser/Luft verteilen. Diese Beeinträchtigungen sind abhängig von der Geometrie sowie dem Material der Probengefäße und können durch Minimierung der Probenoberfläche möglichst klein gehalten werden, z. B. durch Verwendung schmaler Gefäße mit kleiner Oberfläche.

### 5.2 Blindwerte

Es sollte darauf hingearbeitet werden, die Blindwerte so zu minimieren, dass der Blindwert für das Gesamtverfahren einschließlich des Instrumentenblindwerts mindestens ein Drittel unterhalb der Bestimmungsgrenze (9.4) liegt.

Niedermolekulare Rückstände in fluorpolymerhaltigen Materialien wie Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylidendifluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE) etc., die häufig in LC-Geräten verwendet werden, können z. B. im Fall von PFOA zu Blindwerten führen. Zur Vermeidung von Blindwerten sind zur Probenahme, Entnahme und Analyse vorzugsweise Gegenstände aus Glas, Stahl, Polyetheretherketon (PEEK), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) zu verwenden. Probenahmegefäße (7.2) und Probenfläschchen (7.12) sind vor Gebrauch auf mögliche Blindwerte zu prüfen.

Typische Kontaminationsquelle im LC-System sind Vakuumentgaser, Fritten und Schläuche sowie Pumpenkopfdichtungen. Bei solchen Störungen kann die Entgasung der Eluenten z. B. mit Helium anstelle von Vakuumentgasern durchgeführt werden. Fritten und Schläuche aus Fluorpolymer sind durch Fritten und Schläuche aus Edelstahl oder PEEK zu ersetzen. Sofern vorhanden, sind Pumpenkopfdichtungen aus PE zu verwenden.

Blindwerte, die vom Gerät und/oder den mobilen Phasen stammen, können durch Verwendung einer HPLC-Säule zur Verzögerung von Blindwertpeaks (Delay-Column) (7.14.3) unter Kontrolle gebracht werden.

### 5.3 Störungen, die während der Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie auftreten

Unsymmetrisch auslaufende Signale (Peak-Tailing), unsymmetrisch ansteigende Signale (Peak-Fronting) und/oder verbreiterte Signale (Peaks) weisen auf Störungen in der Chromatographie hin.

Partikel in der Messlösung, z. B. Feinkornanteile des Festphasenmaterials im Fall des Analysenprotokolls B (9.2) dieses Dokuments oder Feststoffpartikel in der Probe im Fall von Analysenprotokoll A (9.1) dieses Dokuments können Eingangssiebe bzw. Fritten der LC-Säule verstopfen und in Folge des Druckanstiegs zu Störungen führen; in diesem Fall sind die Messlösungen vor der Analyse zu zentrifugieren (7.11).

Bestandteile der Probenmatrix können die Ionisierung der Zielsubstanzen beeinflussen. Dies kann zu einer Unterdrückung oder Verstärkung der Ionisierung führen. Solche Matrixinterferenzen können durch die Verwendung passender isotope markierter interner Standards oder durch die Standardadditionsmethode erkannt und korrigiert werden.

Substanzen mit ähnlichen Retentionszeiten, aus denen Ionen mit ähnlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen ( $m/z$ ) resultieren, wie die aus den Zielanalyten, können die Bestimmung stören. Diese Störungen können zu unvollständig aufgelösten Signalen und/oder zusätzlichen Signalen in den Massenchromatogrammen von Zielsubstanzen führen. Je nach Konzentration in der Probe können solche Substanzen die Genauigkeit und Präzision der Ergebnisse beeinträchtigen. Solange der interessierende Peak getrennt von Störsignalen integriert werden kann, kann er verwendet werden.

## 6 Reagenzien

Soweit verfügbar, sind Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder „zur Rückstandsanalyse“ zu verwenden. Der Gehalt an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen oder Störsignale verursachen, muss vernachlässigbar gering sein. Dies ist in regelmäßigen Abständen zu überprüfen (9.4).

Als Elutionsmittel verwendete Reagenzien, Lösungsmittel und Wasser müssen für die LC- und Massenspektrometrie geeignet sein.

### 6.1 Wasser, H<sub>2</sub>O.

Gereinigtes Laborwasser kann verwendet werden. Die Wasserqualität wird nach dem gleichen Verfahren, wie in 9.4 beschrieben, überprüft.

### 6.2 Methanol, CH<sub>3</sub>OH.

### 6.3 Acetonitril, CH<sub>3</sub>CN.

### 6.4 Essigsäure, w(CH<sub>3</sub>COOH) = 99,9 % Massenanteil (999 g/kg).

### 6.5 Ameisensäure, w(HCOOH), mindestens 98 %. (nur für die SPE-Alternative)

### 6.6 Aceton, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (nur für die SPE-Alternative).

### 6.7 Ammoniaklösung, w(NH<sub>3</sub>), mindestens 25 % (nur für die SPE-Alternative).

### 6.8 Ammoniumacetat, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>.

### 6.9 Festphasenmaterial, mixed-mode Material (schwacher Anionenaustauscher auf einer Polymerbasis mit einem Umkehrphasen-Anteil) (nur für die SPE-Alternative).

### 6.10 Acetatpuffer, nur für die Festphasenextraktion, 0,025 mol/l, pH 4.

Es können z. B. 0,5 ml Essigsäure (6.4) mit z. B. 349,5 ml Wasser (6.1) gemischt sowie z. B. 0,116 g Ammoniumacetat (6.8) in z. B. 60 ml Wasser (6.1) gelöst werden. Durch Mischen von z. B. 200 ml der verdünnten Essigsäure mit z. B. 50 ml der Ammoniumacetatlösung wird der benötigte Puffer erhalten.

### 6.11 Elutionslösung für Festphasenextraktion, Gemisch aus Methanol (6.2) und Ammoniaklösung (6.7), mit einem Volumenverhältnis (NH<sub>3</sub>) von 0,1 %. (nur für die SPE-Alternative).

### 6.12 Stickstoff, oder andere inerte Gase zur Aufkonzentrierung der Extrakte, Reinheit mindestens 99,99 %.

### 6.13 Betriebsgase für das Massenspektrometer, nach den Angaben des Geräteherstellers.

### 6.14 Referenzsubstanzen, nach Tabelle 1.

Ausschließlich solche Referenzsubstanzen bzw. Lösungen verwenden, die unverzweigte Isomere mit einem zertifizierten Gehalt von mindestens 95 % enthalten.

ANMERKUNG Lösungen einzelner Referenzsubstanzen oder Mischlösungen in verschiedenen Kombinationen sind im Handel erhältlich.

**WARNUNG** Für Laboratorien, die die Referenzsubstanzen als Feststoff einzeln kaufen, ist es wichtig, den Beitrag des Gegenions bei der Herstellung der Lösung der Referenzsubstanz zu berücksichtigen.

### 6.15 Interne Standardsubstanzen, nach Tabelle 3.

Es muss sichergestellt sein, dass die internen Standardsubstanzen keine nachweisbaren Konzentrationen der zu bestimmenden Substanzen enthalten. Dies muss überprüft werden.

ANMERKUNG    Lösungen sind im Handel erhältlich.

## **6.16    Herstellung von Lösungen**

Alle Lösungen sind auf den Gehalt der Substanz in ihrer ungeladenen Form zu berechnen.

Die Lösungen sind bei  $(-18 \pm 3)^\circ\text{C}$  vor Verdunstung geschützt zu lagern. Diese Lösungen sind mindestens ein Jahr haltbar. Die Lösungen sind im Dunkeln aufzubewahren. Vor dem Gebrauch (d. h. vor dem Verdünnen, Aufstocken oder Injizieren) sind die Lösungen auf Raumtemperatur zu bringen.

### **6.16.1    Einzel- oder Mischlösungen der Referenzsubstanzen**

Lösungen der Referenzsubstanzen (6.14) in Methanol (6.2), z. B. Massenkonzentration von jeweils 50 µg/ml.

### **6.16.2    Einzel- oder Mischlösungen der internen Standardsubstanzen**

Lösungen der internen Standardsubstanzen (6.15) in Methanol (6.2), z. B. Massenkonzentration von jeweils 50 µg/ml.

### **6.16.3    Stammlösung (Referenzsubstanzen)**

Lösung der Referenzsubstanzen mit einer Massenkonzentration von z. B. jeweils 0,5 µg/ml.

ANMERKUNG    Der Gebrauch von im Handel erhältlichen Referenzlösungen ist ebenfalls zulässig.

Die Lösung der Referenzsubstanzen (6.16.1) mit Methanol (6.2) in einem geeigneten Messkolben (7.3.) verdünnen. Die Konzentration in der Stammlösung sollte für die Herstellung von Referenzlösungen nach 6.16.6 geeignet sein. Aufgrund des Kalibrierbereichs kann es erforderlich sein, eine zusätzliche Verdünnung der Stammlösung um den Faktor 10 herzustellen.

Die Massenkonzentrationen der Substanzen in der Stammlösung sind regelmäßig mit einem Kontrollstandard (6.16.7) zu überprüfen (siehe 9.6.4).

### **6.16.4    Stammlösung (interne Standardsubstanzen)**

Es ist eine Lösung der internen Standardsubstanzen mit einer Massenkonzentration von z. B. jeweils 1 µg/mL selbst herzustellen oder zu kaufen.

Die Lösung der internen Standardsubstanzen (6.16.2) ist mit Methanol (6.2) in einem geeigneten Messkolben (7.3) zu verdünnen. Die Konzentration in der Stammlösung sollte für die Herstellung von Referenzlösungen nach 6.16.6 geeignet sein.

### **6.16.5    Dotierlösung (interne Standardsubstanzen)**

Es ist eine Lösung der internen Standardsubstanzen mit einer Massenkonzentration von z. B. jeweils 0,1 µg/ml herzustellen.

Die Stammlösung der internen Standardsubstanzen (6.16.4) ist mit Methanol (6.2) in einem geeigneten Messkolben (7.3) zu verdünnen. Die Konzentration in der Dotierlösung sollte für die Dotierung der Proben nach 9.2.3 geeignet sein.

### **6.16.6    Referenzlösungen**

Die Referenzlösungen sind durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen (6.16.3, 6.16.4) herzustellen. Jeder Referenzlösung ist die gleiche Menge an internen Standards hinzuzufügen. Die Massenkonzentrationen der internen Standards in den Referenzlösungen müssen im mittleren Bereich der Kalibrierung liegen.

Referenzlösungen mit Massenkonzentrationen der zu bestimmenden Substanzen und der internen Standardsubstanzen sind in einem geeigneten Kalibrierbereich herzustellen.

Für das Verfahren mittels Direktinjektion (9.1) sind z. B. 200 µL der Stammlösung 6.16.3 und 100 µL der Stammlösung 6.16.4 in ein 1-ml-Probengläschen (7.11) zu geben und Methanol (6.2) und Wasser (6.1) zuzugeben, wodurch ein Gemisch von Wasser zu Methanol im Volumenverhältnis 1 : 1 erhalten wird (bei obigem Beispiel: 200 ml Methanol und 500 µL Wasser).

#### 6.16.7 Kontrollstandard

Lösung der Zielsubstanzen, die unabhängig von der Stammlösung der Referenzsubstanzen (6.16.3) hergestellt und zur Prüfung der Kalibrierung nach 9.6.4 verwendet wird, z. B. zertifizierte Standardlösung einer zweiten Bezugsquelle. Falls verfügbar, sollte der Kontrollstandard die relevanten Verbindungen als Mischung aus dem unverzweigten und verzweigten Isomeren enthalten.

ANMERKUNG Lösungen sind im Handel erhältlich.

## 7 Geräte

Gerätschaften oder Teile davon, die mit der Wasserprobe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die Blindwerte verursachen könnten (siehe Abschnitt 5).

**7.1 Probenahmegefäße**, je nach Probenvolumen z. B. PE/PP/PS-Zentrifugenröhrchen, Volumen 10 ml (Methode Teil A, 9.1), graduiert und mit PE-Schraubverschluss oder PE/PP/PS/Glas-Gefäße, Volumen 100 ml (Methode Teil B, 9.2) mit passenden Verschlüssen.

ANMERKUNG Gefäßblindwerte können durch Spülen mit Methanol und anschließendem Trocknen minimiert werden. Glasgeräte können zu Reinigungszwecken auf > 500 °C erhitzt werden.

**7.2 Messzylinder**, Nennvolumen 50 ml, z. B. graduierter Messzylinder nach ISO 4788.

**7.3 Messkolben**, Nennvolumen 10 ml, 50 ml und 100 ml, z. B. ISO 1042 — A 50 — C Messkolben mit einer Marke.

**7.4 Pipetten**, mit Spitzen aus Polypropylen.

**7.5 Kartuschen**, aus Polypropylen mit Fritten aus Polyethylen, gefüllt mit Festphasenmaterial (6.9). (nur für die SPE-Alternative).

ANMERKUNG Gebrauchsfertige Kartuschen sind im Handel erhältlich.

**7.6 Reservoirsäule**, Nennvolumen z. B. 70 ml mit Adapter für Kartuschen (7.5), jeweils aus Polypropylen. (nur für die SPE-Alternative).

**7.7 Vakuum- oder Druckgeräte**, zur Durchführung der Extraktion. (nur für die SPE-Alternative).

**7.8 Probenröhrchen**, aus Glas oder Polypropylen zum Sammeln und Einengen des Eluats, z. B. Reagenzglas, Nennvolumen 10 ml, mit Glasstopfen NS 14 (nur für die SPE-Alternative).

**7.9 Vorrichtung zum Einengen der Extrakte**, z. B. Vorrichtung für das Abblasen mit Stickstoff (6.12). (nur für die SPE-Alternative).

ANMERKUNG Die Verwendung eines Rotationsverdampfers kann zu erhöhten Blindwerten führen.

**7.10 Zentrifuge**, geeignet für die Zentrifugation der Probenahmegefäße (7.1) oder der Probenröhrchen (7.8), um Feststoffpartikel in der Messlösung zu vermeiden ohne zu filtrieren.

**7.11 Probengefäße**, geeignet für das Probenaufgabesystem, z. B. Rollrandflaschen, Nennvolumen 1 ml aus Polypropylen mit Schnappverschlüssen aus Polyethylen (siehe Abschnitt 5). Probengefäße sind darauf zu prüfen, wie sie zu den Blindwerten (9.4) beitragen.

**7.12 LC Säule**, ggf. mit Vorsäule (siehe Anhang B für Beispiele).

**7.13 Flüssigkeitschromatograph**, gekoppelt an ein Massenspektrometer, bestehend aus den folgenden Komponenten.

**7.13.1 Gerätschaft zum Entgasen**, z. B. Ultraschallbad.

**7.13.2 Analytisches Pumpensystem**, pulsationsarm, geeignet für binäre Gradientenelution.

**7.13.3 HPLC-Säule zur Verzögerung von Blindwertpeaks (Delay-Column)**, angebracht zwischen dem Gradientenmischer und dem Injektionsventil, um Blindwerte, die aus der Anlage und/oder den mobilen Phasen stammen, chromatographisch von den Zielanalyten zu trennen.

**7.13.4 Probenaufgabesystem.**

**7.13.5 Gerätschaft zur Temperaturregelung der Trennsäule**, z. B. temperatur geregelter Säulenofen.

**7.13.6 Massenspektrometrischer Detektor (MS)**, bevorzugt ein Tandem-Massenspektrometer mit Elektrosprayionisation (ESI).

ANMERKUNG Für das in diesem Dokument beschriebene Verfahren können auch andere MS-Techniken verwendet werden, z. B. hochauflösende Massenspektrometrie, sofern die Identifizierung der Analyten für die jeweiligen Anwendungen verifiziert und dokumentiert wurde.

## 8 Probennahme

Für die Probenahme sind die Normen ISO 5667-1, ISO 5667-3, ISO 5667-5 zu beachten.

Es dürfen nur saubere Probenahmegefäße (7.1) für die Probenahme verwendet werden. Die Probenahmegefäße sind für die Direktinjektion nach Abschnitt 9.1.2 und für die SPE-Anreicherung nach Abschnitt 9.2.2 zu befüllen.

Wasserproben bis zur Verarbeitung bei  $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$  lagern, jedoch nicht länger als für 28 Tage. Für eine längere Lagerung kann die Probe eingefroren und bei  $(-18 \pm 5)^\circ\text{C}$  aufbewahrt werden.

## 9 Durchführung

### 9.1 Teil A: Direktinjektions-Methode

#### 9.1.1 Allgemeines

Die Proben werden mit Methanol versetzt, in Probengläschen überführt, mit internen Standards versetzt und anschließend mittels LC-MS/MS analysiert. Es wird ein dynamischer MRM-Scan-Modus verwendet, um den empfindlichsten Massenübergang zur Quantifizierung und den zweitempfindlichsten Massenübergang zur Bestätigung zu erfassen.

#### 9.1.2 Probenahme

Wasserproben werden in einem geeigneten Probenahmegefäß (7.1) entnommen. Mindestens die Hälfte des Probenahmegefäßes muss leer bleiben. Im Labor wird die Probe im Probenahmegefäß mit Methanol versetzt,

so dass ein Methanolgehalt zwischen 30 % und 50 % erreicht wird. Somit wird die Adsorption der zu analysierenden PFAS an Gefäßwänden oder ihre Anreicherung an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft minimiert. Der entsprechende Verdünnungsfaktor kann entweder über die Graduierung des Gefäßes oder durch Wiegen des Gefäßes vor und nach der Probenahme ermittelt werden. Der Verdünnungsfaktor muss bei der Berechnung der PFAS-Konzentration in der Probe berücksichtigt werden.

**ANMERKUNG** Die Verdünnung der gesamten Probenmenge mit Methanol wie oben beschrieben, ist notwendig, um den Verlust von langkettigen Analyten mit einer Kohlenstoffkettenlänge von mehr als zehn Kohlenstoffatomen zu vermeiden. Wenn der Analysenumfang solche Analyten nicht umfasst, deren Fehlen in der Probe in vorangegangenen Analysen nachgewiesen wurde oder wenn gezeigt werden kann, dass alle Qualitätskriterien der Methode ohne Zusatz von Methanol erfüllt werden können, kann ein Aliquot der Probe in das Probenfläschchen überführt und darin mit Methanol verdünnt werden.

### **9.1.3 Probenvorbereitung**

Um einen Methanolgehalt von z. B. ~50 % in der Injektionslösung zu erreichen, werden 4 ml Methanol (6.2) zu 5 ml der Wasserprobe in das Probenahmegefäß (7.1) gegeben und gut gemischt. Dann ist ein Aliquot von z. B. 900 µl in ein Probenfläschchen (7.10) überzuführen und 100 µl interne Standardlösung (6.16.5) hinzuzufügen.

Es ist zu mischen und ggf. zu zentrifugieren. Die Analyse hat innerhalb von 5 Tagen zu erfolgen. Wird der Methanolgehalt bei der Injektion großer Probenvolumina auf weniger als 50 % reduziert, müssen die Analysen innerhalb von 24 Stunden durchgeführt werden.

Die Konzentration des internen Standards in der Probe sollte im mittleren Bereich der Kalibrierung liegen. Das Volumen der internen Standardlösung sollte nicht kleiner als 30 µl sein.

## **9.2 Teil B: Methode mit SPE-Anreicherung**

### **9.2.1 Allgemeines**

Bei der Methode mit Festphasen-Anreicherung (SPE) handelt es sich um eine alternative Methode für den Fall, dass die Empfindlichkeit der Messung mittels Direktinjektion nicht ausreicht. Die gesamte unfiltrierte Wasserprobe wird mit internen Standards versetzt. Die in Tabelle 1 aufgeführten Analyten und die entsprechenden in Tabelle 3 aufgeführten internen Standards werden aus der Wasserprobe durch Festphasenextraktion an einem schwachen Anionenaustauscher-Sorbens angereichert und mit Methanol und einer Lösung aus ammoniakalischem Methanol eluiert. Identifizierung und Quantifizierung erfolgen mittels LC-MS/MS.

### **9.2.2 Probennahme**

Wasserproben werden in geeigneten Probenahmegefäßen (7.1) entnommen, die vollständig befüllt werden können. Das entnommene Volumen sollte annähernd dem Volumen entsprechen, das für die Festphasen-Anreicherung benötigt wird (in der Regel zwischen 50 ml und 100 ml). Als Reserve könnte eine zweite Probe entnommen werden. Es muss die gesamte Probe extrahiert werden, um Verluste der Zielanalyten durch Adsorption an den Wänden des Probenahmegefäßes (7.1) zu vermeiden.

### **9.2.3 Probenvorbereitung**

Das gefüllte Probenahmegefäß (7.1) wird gewogen, um die exakte Probenmenge durch Abzug des Leergewichts des Probenahmegefäßes nach dem Überführen der Probe in das SPE-Röhrchen zu berechnen. Der pH-Wert der Probe wird ggf. mit Natronlauge oder Schwefelsäure auf einen pH-Wert zwischen pH 6 und pH 8 eingestellt. Jeder Probe wird die gleiche Menge interner Standard (IS)-Dotierlösung (6.16.5) zugesetzt (z. B. 40 µl). Die Konzentration des internen Standards in der Probe sollte nach der Anreicherung im mittleren Bereich der Kalibrierung liegen.

Es wird weiter vorgegangen wie in 9.2.4 beschrieben.

**ANMERKUNG** Die Extraktion der gesamten Probenmenge wie oben beschrieben ist notwendig, um einen Verlust von langkettigen Analyten mit einer Kohlenstoffkettenlänge von mehr als zehn Kohlenstoffatomen durch Adsorption an das

Probengefäß zu vermeiden. Wenn der Analysenumfang solche Analyten nicht umfasst, deren Fehlen in der Probe in vorangegangenen Analysen nachgewiesen wurde oder wenn gezeigt werden kann, dass alle Qualitätskriterien der Methode ohne Zusatz von Methanol erfüllt werden können, kann ein Aliquot der Probe für die Extraktion verwendet werden, ohne das Probenahmegefäß mit Methanol zu spülen wie in 9.2.4 beschrieben.

#### 9.2.4 Extraktion

Es müssen mindestens 60 mg des Festphasenmaterials (6.9) für ein Probenvolumen von z. B. 50 ml verwendet werden.

Zur Reinigung und Konditionierung nacheinander mindestens 2 ml der Elutionslösung (6.11), 2 ml Methanol (6.2) und (2) ml Wasser (6.1) über das Festphasenmaterial geben.

Es ist darauf zu achten, dass das Festphasenmaterial nicht trocken läuft. Etwas Wasser sollte in der Kartusche zurückgehalten werden (mit dem Wasserstand direkt über dem Packungsmaterial), so dass das Sorptionsmaterial funktionsfähig bleibt.

ANMERKUNG Trocknet die Oberfläche des Festphasenmaterials während der Konditionierung aus, kann dies zu Anreicherungsverlusten führen.

Abhängig vom Festphasenmaterial kann es bei den Prozessen der Reinigung, Konditionierung und Elution erforderlich sein, dass das Lösungsmittel einige Minuten auf das Festphasenmaterial einwirkt.

Nach den in 9.2.3 beschriebenen Schritten wird die vorbereitete Probe mit einer Fließgeschwindigkeit von maximal 5 ml/min über das konditionierte Festphasenmaterial gegeben. Die Durchflussmenge kann durch Regulieren des Vakuums bzw. des Drucks (7.7) variiert werden.

Zum Sammeln der Probe kann eine Reservoirsäule (7.6) verwendet werden, die über einen Adapter mit der Kartusche (7.5) verbunden ist.

Es ist die Wandung des leeren Probenahmegefäßes (7.1) und der Reservoirsäule (7.6) mit z. B. 2 mL Methanol (6.2) zu spülen. Das Volumen an Methanol sollte mindestens 0,5 % des ursprünglichen Probenvolumens entsprechen. Das zum Spülen verwendete Methanol wird gesammelt und als Elutionsmittel für die Probenextraktion verwendet.

Zum Spülen des Festphasenmaterials nacheinander jeweils z. B. 2 ml Wasser (6.1) und (2) ml Acetatpuffer (6.10) verwenden und das Eluat verwerfen.

Die Wassermenge (6.1) kann bei Bedarf erhöht werden, um Störungen in der Kartusche zu beseitigen. Niedrige Wiederfindungsraten interner Standardsubstanzen (siehe 12.2) können durch das Erhöhen der Wassermenge (6.1) verbessert werden.

Es ist ein Vakuum anzulegen, um die restliche Lösung vollständig aus der Kartusche zu entfernen.

Die Zielsubstanzen sind mit dem zum Spülen des Probenahmegefäßes (7.1) und der Reservoirsäule (7.6) verwendeten Methanols wie oben beschrieben zu eluieren, gefolgt von 2 mL 0,1 %iger Elutionslösung (6.11) mit einer Flussrate von maximal 2 ml/min. Das Eluat ist im Probenröhrchen (7.8) zu sammeln.

Durch Anlegen eines Über- oder Unterdrucks ist das restliche Elutionsmittel vollständig aus der Kartusche zu entfernen und zum Eluat zu geben.

Die zur Reinigung und Konditionierung, zum Waschen und zur Elution der Analyten eingesetzten Lösungsmittel- und Wassermengen hängen von der eingesetzten Menge des Festphasenmaterials ab (Beispiele siehe C.1)

Das Eluat auf ein Endvolumen von z. B. 250 µl, z. B. in einem Stickstoffstrom (6.12, 7.9), bei 40 °C einengen.

Entsprechend der Zusammensetzung der Referenzlösung (7.16.6) z. B. 250 µl Methanol zugeben.

Extrakt ggf. zentrifugieren (7.10) und ein Teilvolumen für die Analyse verwenden.

### 9.3 Betriebsbedingungen für die LC-MS/MS

Die Betriebsbedingungen des LC-MS/MS-Systems müssen im negativen Elektrospray-Ionisationsmodus (ESI) nach den Anweisungen des Herstellers optimiert werden. Das geeignete LC-Gradientenprogramm für die mobile Phase wird während der Methodenentwicklung und -validierung experimentell ermittelt. Für eine optimale Empfindlichkeit sind ausgewählte Ionen für MS/MS-Übergänge in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt. Ein Beispiel für typische Betriebsbedingungen ist in Anhang B angegeben.

Optimale Bedingungen für Chromatographie und Detektion werden üblicherweise mit Wasser (6.1) und Methanol (6.2) in Gegenwart von Ammoniumacetat (6.8) und gegebenenfalls Acetonitril (6.3) erreicht. Die Eluenten werden z. B. in einem Ultraschallbad entgast. Bei Verwendung eines Entgasers muss dieser als Ursache für Blindwerte ausgeschlossen werden.

Eine vollständige Trennung der Substanzen muss nicht zwangsläufig erreicht werden, da sich die Massenübergänge ausreichend voneinander unterscheiden, sofern sichergestellt werden kann, dass es bei überlappenden Peaks nicht zu Störungen der quantitativen Bestimmung durch sogenannten Crosstalk in der Kollisionszelle des Massenspektrometers kommt.

Das Injektionsvolumen sollte so gewählt werden, dass keine störende Peakverbreiterung auftritt.

Die Standardabweichung der Retentionszeiten sollte bei sechs aufeinanderfolgenden Läufen 2,5 % nicht überschreiten.

Vor der Analyse von Feldproben muss die Massenskala des MS durch Tuning im ESI-MS/MS Modus mit einem Kalibranten und einem Verfahren, das vom Hersteller des verwendeten LC-MS/MS-Systems vorgeschrieben ist, kalibriert und dokumentiert werden.

Nach der Konditionierung des LC-Systems, ist eine Messung von Verfahrensblindwerten zwingend erforderlich (siehe 9.4).

Eine sogenannte Delay Column (HPLC-Säule zur Verzögerung von Blindwertpeaks) (7.13.3) kann in Reihe zwischen Mischer und Injektor eingebaut werden, um mögliche PFAS-Verunreinigungen resultierend aus den mobilen Phasen zu verzögern und sie so im Chromatogramm von den Analyten zu trennen und Überlappungen zu vermeiden.

Eine mitgeführte Kontrolle der Kalibrierfunktion (9.6.4) der Analysenserie, die mit der Analyse der Kalibrierkontrollstandards beginnt und endet, ist zwingend erforderlich. Je nach Länge der Analysenserie und/oder Anzahl der Proben können zusätzliche Kalibrierfunktionen erforderlich sein.

**Tabelle 2 — Ausgewählte Ionen, die in der Bestimmung (der Zielsubstanz) verwendet werden**

| Analyt | Ausgewählte Ionen zur Bestimmung der Zielsubstanzen $m/z$ |                    |                   |
|--------|-----------------------------------------------------------|--------------------|-------------------|
|        | Precursor $M_1^a$                                         | Quantifier $M_2^a$ | Qualifier $M_3^a$ |
| PFBS   | 299                                                       | 80                 | 99                |
| PFPeS  | 349                                                       | 80                 | 99                |
| PFHxS  | 399                                                       | 80                 | 99                |
| PFHpS  | 449                                                       | 80                 | 99                |
| PFOS   | 499                                                       | 80                 | 99                |
| PFNS   | 549                                                       | 80                 | 99                |