

Inhalt

- *Genormtes Verfahren und weiterer Bedarf*
 - ISO 25101, Ergebnisse des LÜRV-2008
- *DIN-Arbeitskreis für PFC-Analytik und Normungsaufträge*
- *Auftrag DIN 38407-42: Bestimmung von PFC in Wasser*
 - Extraktion und Robustheit, Wiederfindungsraten, Störungen
 - Chromatographische Trennung, verzweigte Isomere
 - Quantifizierung und Bestätigung, Messunsicherheit
 - Ergebnisse des Validierungsringversuches
- *Auftrag DIN 38414-14: Bestimmung von PFC in Gewässersediment, Klärschlamm und Boden*
- *Zusammenfassung*

Genormte Verfahren und weiterer Bedarf

ISO 25101 (03-2009):

Water quality — Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) — Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry

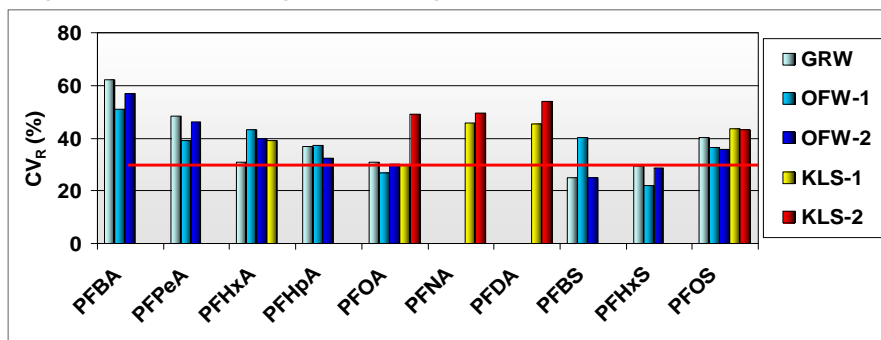
- Verfahren für PFOA und PFOS, nur lineare (unverzweigte) Isomere
 - Ergebnisse des Ringversuches nicht zufriedenstellend, Ausreißeranteil bei Proben im Mittel 50 %
- ⇒ Bedarf für die Bestimmung weiterer PFC, einschließlich kurzkettiger Verbindungen und einer Regelung für die Quantifizierung verzweigter Isomere.

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Normungsbedarf

Ergebnis des länderübergreifender Ringversuch PFT (LANUV NRW), April 2008



- Nur 19 von 37 Laboren erfolgreich (rel. s_{Soll} mit 50 % hoch limitiert)
- ⇒ Ergebnis unterstreicht die Notwendigkeit der Validierung und Normung eines Analysenverfahrens

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

DIN-AK für PFC-Analytik und Normungsaufträge

- **NA 119-01-03-02-19AK „PFC in Wasser“**
Gründung: 01.04.2008
- **NA 119-01-02-02-52AK „PFC in Schlamm und Boden“**
Gründung: 15.12.2008
- **NA 119-01-03-02-19AK „PFC in Wasser, Schlamm und Boden“**
Zusammenlegung der Aufgaben: 15.12.2008, 1. Sitzung 21.04.2010

Aufträge: 2 Normvorlagen für die Bestimmung von PFC

- ⇒ *in Wasser*
 - ⇒ *in Klärschlamm und Boden (Gewässersediment, Kompost)*
- durch HPLC und massenspektrometrische Detektion (HPLC-MS/MS)

NA 119-01-03: Arbeitsausschuss Wasseruntersuchungen
NA 119-01-02: Arbeitsausschuss Abfall und Bodenuntersuchungen

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Auftrag DIN 38407-42

Bestimmung ausgewählter Polyfluorierter Chemikalien (PFC) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion



Planung:

- 11.03.10 – Verabschiedung zum Normentwurf
- 10.05.10 – Veröffentlichung Normentwurf
- 17.07.10 – Ende der Einspruchsfrist
- 25.08.10 – Einspruchsberatung AK19
- 09.09.10 – Verabschiedung zur Norm

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Stoffauswahl und Anwendungsbereiche

- 10 Einzelverbindungen, ausschließlich perfluorierte Verbindungen
- Carbonsäuren: C₄ – C₁₀, Sulfonsäuren: C₄, C₆, C₈

Substanzname	Abkürzung	Substanzname	Abkürzung
Perfluorbutansäure	PFBA	Perfluomonansäure	PFNA
Perfluorpentansäure	PFPeA	Perfluordekansäure	PFDA
Perfluorhexansäure	PFHxA	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS
Perfluorheptansäure	PFHpA	Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS
Perfluoroktansäure	PFOA	Perfluoroktansulfonsäure	PFOS

- Trink-, Grund- und Oberflächenwasser, UAWG 0,01 µg/l
- Gereinigtes Abwasser, UAWG 0,025 µg/l

UAWG = Untere Anwendungsgrenze, festgelegt nach den bestehenden GOW bzw. Orientierungswert (NRW) bei Abwasser

Grundlagen und Möglichkeiten der Erweiterung

- Anreicherung und Isolierung der PFC durch Festphasen-Extraktion an einem schwachen Anionenaustauscher (MixMode Phase)
- Bestimmung durch HPLC-MS/MS
- Stoffe müssen über eine acide Gruppe im Molekül verfügen, um unter den Bedingungen der SPE isoliert werden zu können, z.B. PFUdA, PFD_oA, PFHpS, PFDS, H4PFOS
- ⇒ PFOSA und Telomeralkohole (FTOH) können mit dem Verfahren nicht erfasst werden.
- Die Anwendung des Verfahrens auf andere Wasserarten, z.B. ungereinigtes Abwasser ist grundsätzlich möglich, muss im Einzelfall jedoch geprüft werden.

Probenvorbereitung

- Anreicherung und selektive Isolierung der PFC durch SPE an einem schwachen Anionenaustauscher auf Polymerbasis

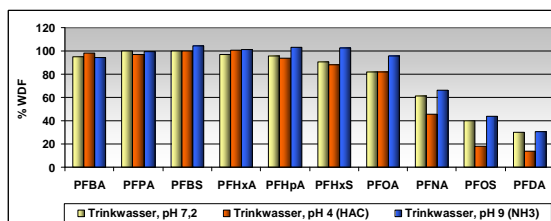
Konditionierung	2 ml 0,1 % NH ₃ in MeOH, 2 ml MeOH, 2 ml Wasser
Probenaufgabe	Probenvolumen 10 -50 ml, pH 7-8 (60 mg Festphase)
Waschen	<ol style="list-style-type: none"> 1. 2 ml Wasser 2. 2 ml 1 % HCOOH in Acetonitril – Aceton 1:1 3. 2 ml MeOH
Elution	2 ml 0,1 % NH ₃ in MeOH
Aufarbeitung	Abblasen mit N ₂ zur Trockene, Lösen des Rückstands, ggf. Filtration über reg. Cellulose 0,45 µm

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Störungen

- ☝ Wiederfindungsraten für PFNA, PFDA und PFOS teilweise nur 40 – 60 % (Reinstwasser, TRW)



Direktinjektion von dotiertem Trinkwasser bei verschiedenen pH-Werten

⇒ Deutliche Minderbefunde bei PFNA, PFOS und PFDA

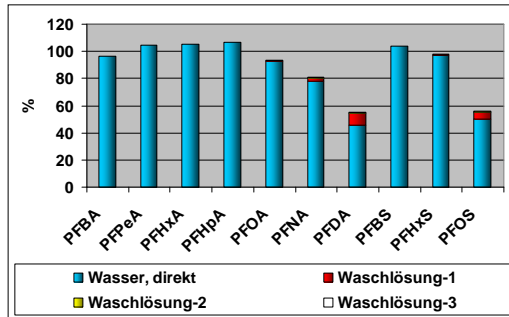
- ⇒ Störungen sind nicht auf die Probenvorbereitung zurückzuführen
- ⇒ Hinweise auf Ionensuppression wurden nicht erhalten (stabiles Signal)
- ⇒ Unabhängig von den verwendeten Massenspektrometern

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Störungen durch Sorption an Gefäßwandungen

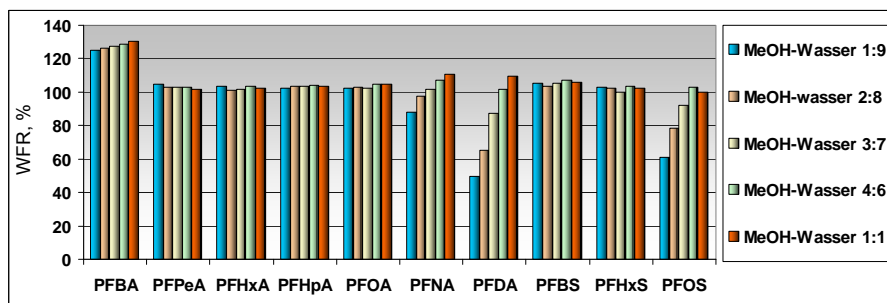
- Verluste durch Sorption an Gefäßwandungen wurden nachgewiesen, erklären die Störungen aber nur zum Teil
 - ⇒ sie sind bei PFNA vernachlässigbar, liegen bei PFOS unter 10 % und bei PFDA im Bereich von 10-15 %, je nach Probengefäß



Trinkwasser in 50-ml-PP-Röhrchen dotiert ($\rho_i = 1 \mu\text{g/l}$); Nachwaschen des Röhrchens mit 3x5 ml Methanol, Aufarbeitung und Messung der Waschlösungen

Untersuchung von Störungen: MeOH-Anteil in der Messlösung

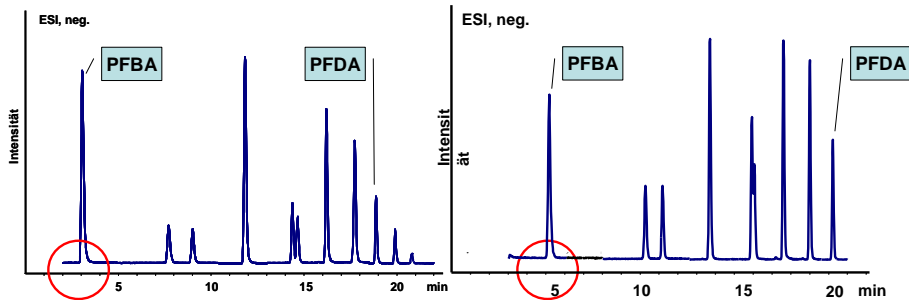
Trinkwasser (nicht dotiert) mit 10 parallelen Ansätzen über SPE aufgearbeitet, Rückstände in Standardlösung mit verschiedenen Anteilen an MeOH gelöst.



Der Anteil an Methanol in der Messlösung muss mindestens 40 % betragen; auch bei Direktinjektion!

Chromatographische Trennung

Zorbax Eclipse XDB-C18, 3,5 µm, 100 x 2,1 mm Synergi Fusion-RP, 2,5 µm, 100 x 2,0 mm
 Eluent A: 5mM Ammoniumacetat in Wasser // Eluent B: 0,05% Essigsäure in Methanol
 Gradient: 35% B nach 95% B in 20 min, linear



- ⇒ RP-Phasen mit bifunktionaler Wechselwirkung (hydrophob/hydrophil) ergeben höhere Retention für PFBA und sind zu bevorzugen.
- ⇒ Bei gleicher Retention von PFBA können hiermit höhere Volumenanteile an MeOH in der Messlösung verwendet werden.

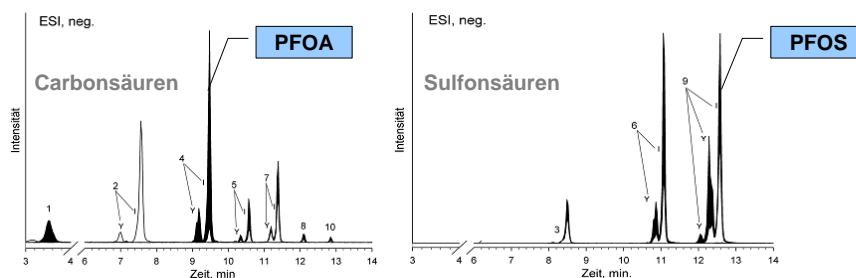
RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Chromatographische Trennung verzweigter Isomere

- PFC kommen in Umweltproben vorwiegend als unverzweigte Verbindungen vor; daneben treten aber meist auch verzweigte Isomere auf, die nur teilweise voneinander getrennt werden können.

Bild: Dirk Skutlarek, Hygiene Institut, Uni Bonn



- Verzweigte Isomere eluieren bei den üblichen Bedingungen meist in einem Peak kurz vor der entsprechenden unverzweigten Verbindung; bei PFOS können mehrere Peaks auftreten.

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Quantifizierung

- Der Anteil der verzweigten Isomere an der gesamten Peakfläche eines Analyten liegt bei Carbonsäuren meist unter 20 %, bei PFOS kann der Anteil bis zu 70 % betragen.

⇒ Verzweigte Isomere müssen folglich bei der Quantifizierung berücksichtigt werden

Konvention:

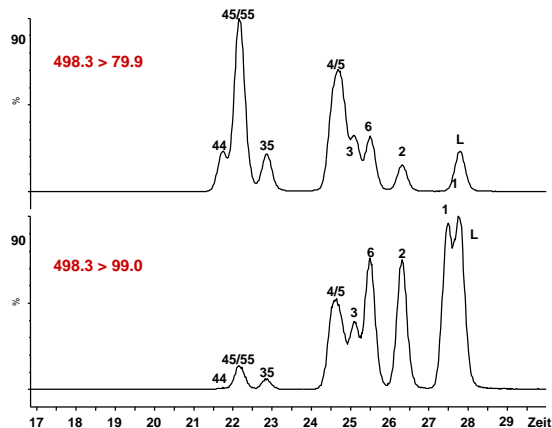
- Kalibrierung ausschließlich mit unverzweigten Verbindungen definierter Reinheit
- Bei Proben Ermittlung der gesamten Peakfläche der detektierten Isomere eines Stoffes und Auswertung über den Response der unverzweigten Verbindung (mittlerweile übliche Praxis)
- Ergebnis als Summe der detektierten Isomere
- Interne Standardisierung, mind. MPFBA, MPFHxA, MPFOA, MPFOS; Mindestanforderung WFR (ISTD) 50-150 %

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Chromatographische Trennung von PFOS-Isomere

L	L-PFOS
1	1M-HpS
2	2M-HpS
6	6M-HpS
3	3M-HpS
4	4M-HpS
5	5M-HpS
35	3,5-DM-HxS
45	4,5-DM-HxS
55	5,5-DM-HxS
44	4,4-DM-HxS

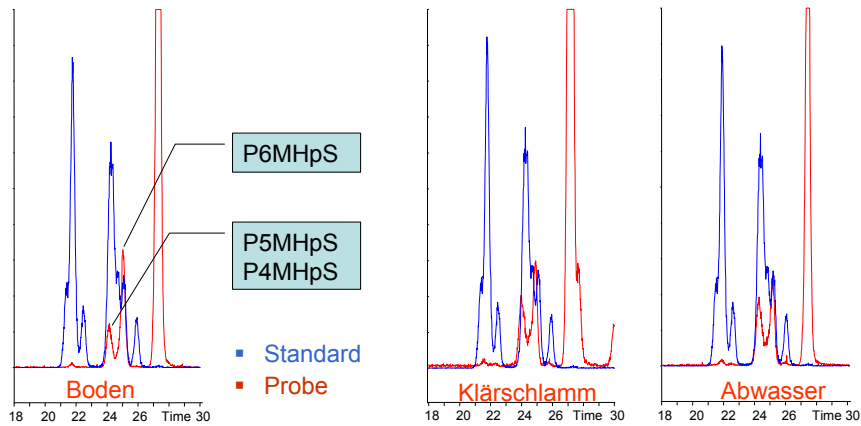


- Auch unter speziellen chromatographischen Bedingungen keine vollständige Trennung der PFOS-Isomere möglich

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Bestätigung verzweigter PFOS-Isomere in Proben



⇒ Nach den derzeitigen Ergebnissen treten neben der unverzweigten PFOS hauptsächlich P4, P5, und P6-Methyl-HpS auf.

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Fehlerabschätzung zur Quantifizierungsmethode

Verfahren		Abwasser (µg/l)	Klärschlamm (µg/kg TM)	Boden (µg/kg TM)
Massenübergang m/z 489 > 80				
Kalibrierung unverzweigte Isomere	L-PFOS	283	333	5199
	V-PFOS	101	39	1013
	Summe PFOS	384	372	6212
Kalibrierung PFOS-Isomere	P4MHpS/P5MHpS	12	4	95
	P6MHpS	44	17	545
	Summe PFOS	339	355	5839
Vergleich	Abweichung (%)	13	5	6

⇒ Abweichungen halten sich in Grenzen, wahrscheinlich eher geringer, wenn weitere Verzweigungen (P3MHpS) quantifizierbar wären.

⇒ Bei Auswertung des Massenübergangs m/z 489 > 99 fallen die Abweichungen etwas geringer aus.

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Anforderungen an die Bestätigung einzelner PFC

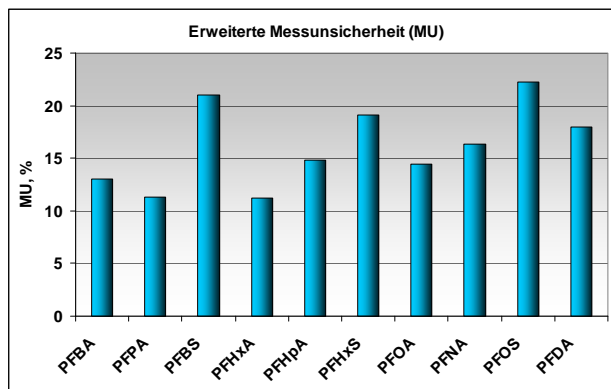
- Retentionszeit +/- 0,15 min
- Soweit vorhanden, 2 Massenübergänge, Ratio Produkt-Ionen +/- 30 %
- Für PFBA wird nur ein Massenübergang erhalten und bei PFPeA und PFHxA ist die Intensität des 2. Massenübergangs für eine Absicherung zu gering
 - ⇒ Wenn notwendig, Absicherung über HPLC-Trennung anderer Selektivität
- Bei verzweigten Isomeren ist die Auswertung des Ratio nicht möglich
 - ⇒ Zuordnung der verzweigten Isomere über die Retentionszeit im Vergleich mit einem technischen PFC-Standard

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Erweiterte Messunsicherheit bei Trinkwasseranalysen

Ermittelt durch Wiederfindungsexperimente aus Trinkwasser unter Zwischenbedingungen gemäß DEV A0-2



$\rho_i = 100 \text{ ng/l}$

$n = 15$

Zeitraum: 14 Tage

Richtigkeit der Dotierlösung mit $\pm 5\%$ berücksichtigt (Angabe des Lieferanten)

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Validierungsringversuch DIN 38407-42

Allgemeine Angaben und Durchführung

<u>Durchführung:</u>	13.01.10 – 02.02.10 (Abgabe der Ergebnisse)
<u>Probenversand:</u>	11.01.10
<u>Proben, aufgestockt:</u>	Standardlösung in MeOH, Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Abwasser
<u>Analysen:</u>	jeweils 3 Messungen bzw. 3 parallele Analysen
<u>Anmeldungen:</u>	21 Laboratorien (nur arbeitskreisintern)
<u>Ergebnisse:</u>	18 Laboratorien
<u>Auswertung:</u>	DIN 38402-42 bzw. DIN/ISO 5725-2

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Sollwerte (Aufstockung + Vorbelastung)

Proben Stoffe	STD ng/ml	TRW ng/l	GRW ng/l	OFW ng/l	ABW ng/l
PFBA	100	28,6 + 57,2	111,1 + 3,2	125,0 + 6,7	285,7 + 45,5
PFPeA	60	14,3 + 3,7	66,7	75,0	171,4 + 8,1
PFHxA	20	14,3	22,2	25,0	57,1 + 10,6
PFHpA	50	28,6	55,6	62,5	142,9 + 6,0
PFOA	30	14,3	33,3	37,5 + 4,0	85,7 + 20,6
PFNA	80	42,9	88,9	100,0	228,6 + 3,1
PFDA	90	28,6	100,0	112,5	257,1 + 3,8
PFBS	70	42,9 + 8,2	77,8	87,5 + 27,2	200,0 + 16,2
PFHxS	20	14,3	22,2 + 3,0	25,0	57,1
PFOS	40	28,6 + 3,0	44,4	50,0 + 9,0	114,3 + 20,8
Σ PFOA+PFOS		45,9	77,8	100,5	241,4

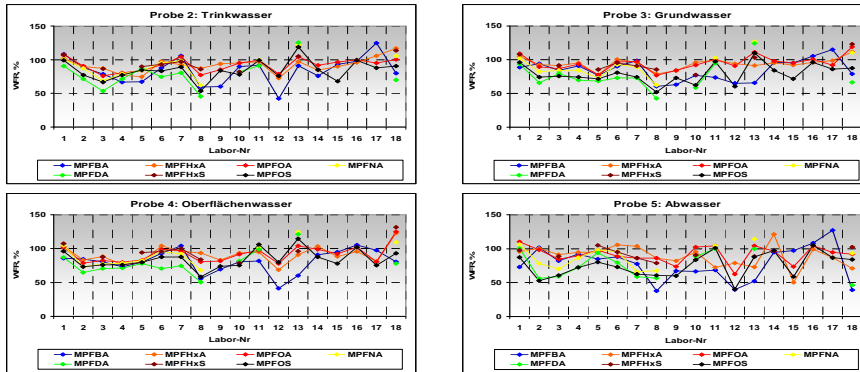
⇒ Konzentrationsbereiche den reale Anforderungen angepasst

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

RV-Ergebnis: Wiederfindungsraten der interner Standards

Anforderung: $150\% \leq WFR \leq 50\%$

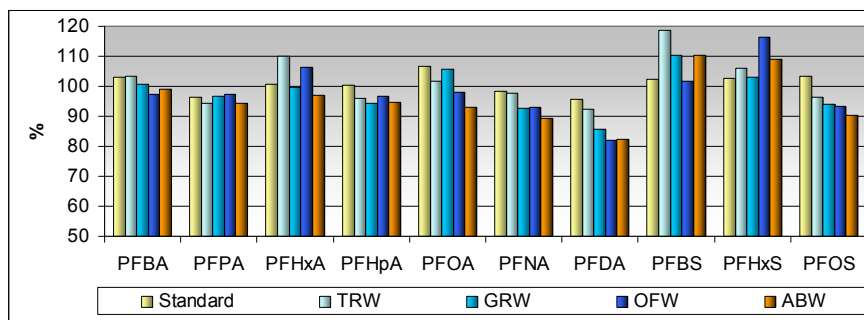


⇒ Nicht erfüllt bei 27 Einzelergebnissen [PFBA (5), PFDA (3), PFOS (1)]; Werte nicht bei der Auswertung berücksichtigt

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

RV-Ergebnis: Wiederfindungsraten für die Analyten

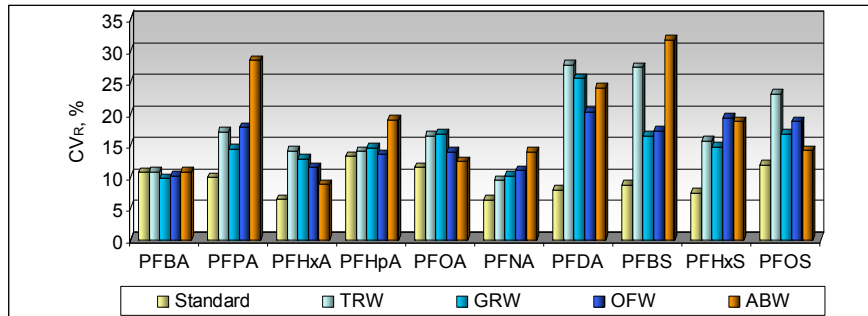


⇒ WFR meistens im Bereich von 95 – 105 %, Verluste durch Sorption an Gefäßwänden und Schwebstoffen bei PFNA, PFOS und besonders bei PFDA (80 – 95 %)

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

RV-Ergebnis: Vergleichsvariationskoeffizienten (CV_R)



- CV_R meist unter 20 %
- CV_R für PFDA und PFBS (CV_R 31 %) höher, bei PFDA durch Sorption bei PFBS im Abwasser teilweise durch Störungen (Begleitstoffe)

RV-Ergebnis: Prozentualer Anteil an Ausreißern

Stoffe \ Proben	STD %	TRW %	GRW %	OFW %	ABW %
PFBA		11,8		23,5	
PFPeA	5,6	5,6	16,7		11,1
PFHxA	11,1		11,1		16,7
PFHpA		11,1	16,7	11,1	16,7
PFOA		5,6	5,6	16,7	11,1
PFNA	11,1	11,1	5,6	11,1	5,6
PFDA	16,7			16,7	11,8
PFBS	5,6	11,1	5,6	16,7	5,6
PFHxS	17,6	11,1	5,6		5,6
PFOS	5,6	5,6	5,6		11,8

- 14 Ausreißer Typ B, 59 Ausreißer Typ C, Anteil grundsätzlich zu hoch, auch wenn nur ein Wert die Vorgabe $n_{AP} < 20\%$ nicht erfüllt.

Auftrag DIN 38414-14

Bestimmung ausgewählter Polyfluorierter Chemikalien (PFC) in Schlamm und Boden mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS)



- ⇒ **Anforderungen an die Probenvorbereitung festgelegt**
- ⇒ **Optimierung der Extraktion und Abstimmung des Clean-Up-Verfahrens in Arbeit**

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Stoffauswahl und Anwendungsbereiche

- *Gleiche Stoffauswahl wie bei F42:
PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS*
- *Schlamm (Gewässersediment und – schwebstoffe, Klärschlamm), Kompost, Boden*
- *Untere Anwendungsgrenzen: 10 µg/kg TM*

- *In Verbindung mit der Extraktreinigung, wie bei F-42*

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Probenvorbereitung

Laborprobe

Fremdmaterialien aussortieren

Homogenisierung

- Bei dünnflüssigen Schlämmen durch Rühren
- Bei Boden durch Mehrfachteilung, z.B. Riffelteiler gem. DIN 19747

Trocknung

Je nach Wassergehalt durch

- Gefriertrocknung nach DIN 38414-22
- Trocknung bei 40 °C im Trockenschrank

Teilprobe $\geq \frac{1}{4}$ x Masse(Laborprobe)

Zerkleinerung

- Mahlen < 250 μ m Siebdurchgang

Prüfprobe

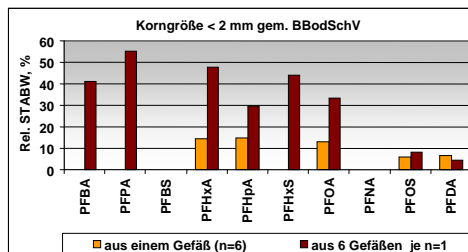
Muss der Laborprobe entsprechen

Analysenprobe

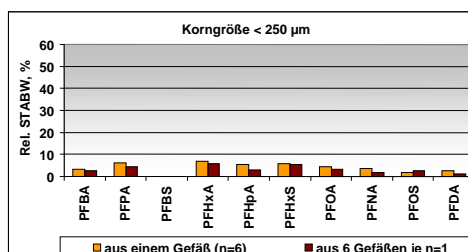
RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Anforderung an die Homogenisierung von Boden



Bei Herstellung der Ringversuchsproben für den LÜBRV S01 war nach Aufarbeitung gem. BBodSchV keine ausreichende Homogenität für die Probenteilung zu erzielen.



Probe muss auf einen Siebdurchgang von < 250 μ m gemahlen werden.

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Probenaufarbeitung von Schlamm und Boden

Extraktion

Methanol unter Einwirkung von Ultraschall (1 h) bei 40 °C
Phasenverhältnis: mind. 1 g Probe und hierfür mind. 5 ml
 Extraktionsmittel

Farblose und schwach gefärbte, Extrakte

Teilvolumen des Extraktes mit Wasser verdünnen
 und analysieren

CleanUp bei gefärbten Extrakten

Schwacher Anionenaustauscher auf Polymerbasis
Saure Konditionierung, Arbeitsweise in Erprobung

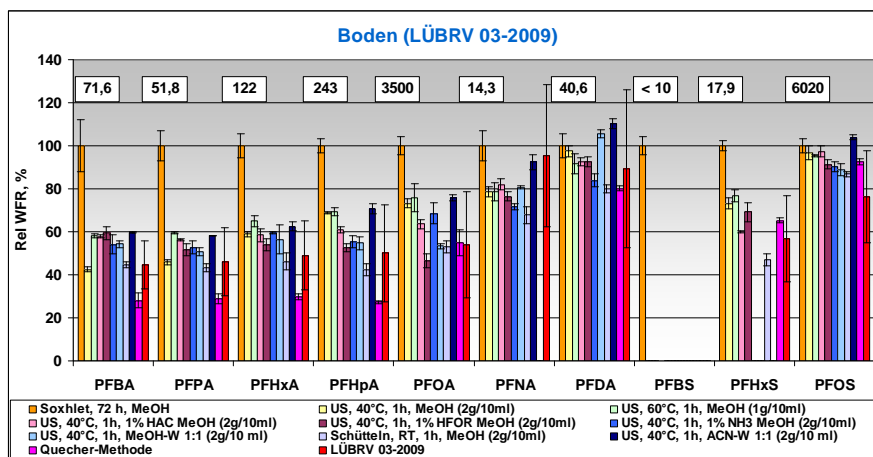
Aufarbeitung

Abblasen mit N₂ zur Trockene, Lösen des Rückstands,
 ggf. Filtration über reg. Cellulose 0,45 µm

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion: Boden

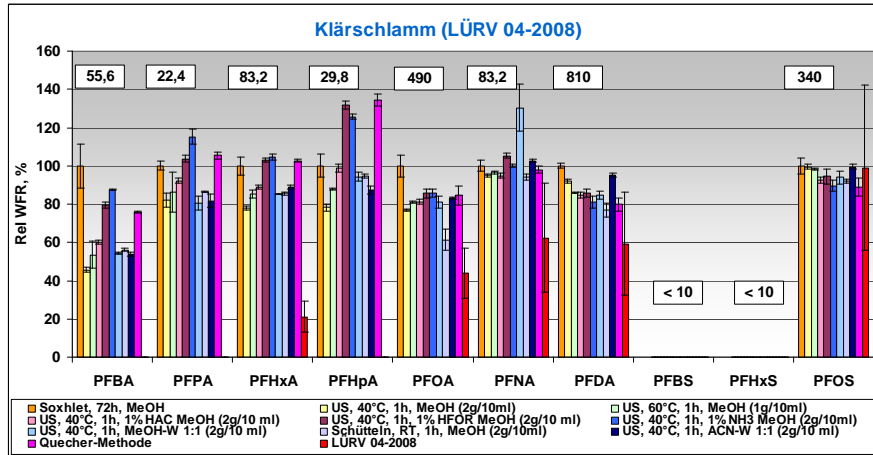


- Minderbefunde gegenüber Soxhlet-Extraktion bei kürzerkettigen PFC

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion: Klärschlamm

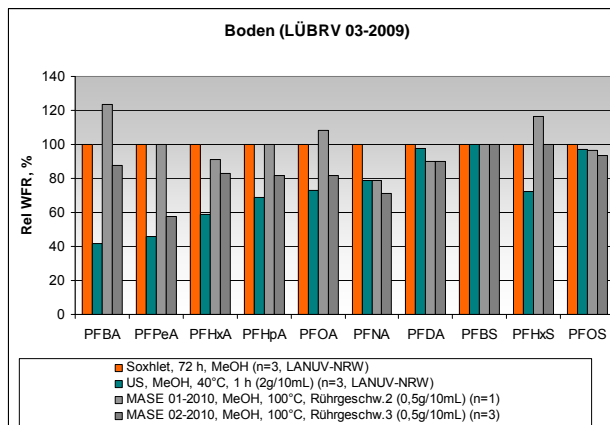


- Im Vergleich zu Boden etwas höhere WDF bei kurzkettingen PFC

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Alternatives Extraktionsverfahren: Mikrowellenextraktion



10 min. Erhitzen auf 100 °C, 20 min bei 100 °C

Untersuchungen von Dr. Dirk Skutlarek, Hygiene Institut Bonn

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Stand des CleanUp-Verfahrens: Durchbruchversuche

Sorbens: 60 mg Strata X-AW

Konditionierung: je 2 ml 0,1% HCOOH in MeOH; MeOH; Wasser

Probenaufgabe: Methanol-Extrakt (1 ml) + 1 ml 0,1 % HCOOH

Waschen: je 2 ml W1-Wasser, W2-AC-ACN-HCOOH 50:50:1, W3-MeOH

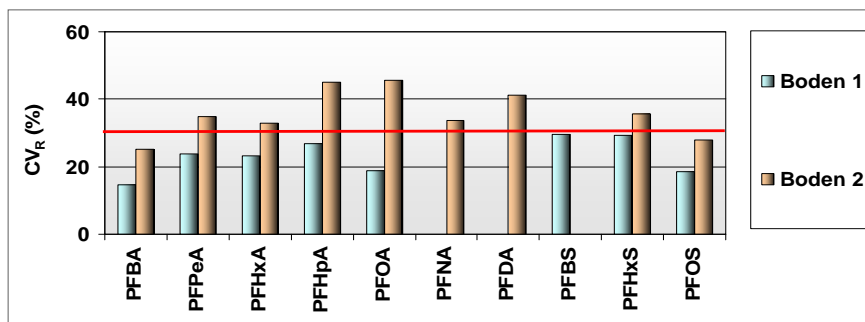
Elution: wie bei F42

PFC	WDF (%) bezogen auf die Dotierung																													
	Boden_1_RV			Boden_2_RV			Hafensediment Duisburg			Maissilage LUFA Speyer			Klärschlamm_1 industriell			Klärschlamm_2 kommunal			Klärschlamm_3 kommunal			Klärschlamm_3 (m _s =100 mg)								
	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3			
Ablauf	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3	P	W1	W3
PFBA	<1	<1	2,9	<1	<1	2,6	<1	<1	2,9	<1	<1	2,6	<1	<1	3,4	<1	<1	2,5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1			
PFPeA	n.n.	n.n.	1,5	n.n.	n.n.	1,3	n.n.	n.n.	1,5	n.n.	n.n.	1,3	n.n.	n.n.	1,7	n.n.	n.n.	1,3	n.n.	n.n.	<1	n.n.	n.n.	<1	n.n.	n.n.	<1			
PFHxA	<1	<1	1,7	<1	<1	1,5	<1	<1	1,7	<1	<1	1,6	<1	<1	2,1	<1	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2			
PFHpA	n.n.	n.n.	1,5	n.n.	n.n.	1,3	n.n.	n.n.	1,5	n.n.	n.n.	1,6	n.n.	n.n.	2,6	n.n.	n.n.	2,1	n.n.	n.n.	<1	n.n.	n.n.	<1	n.n.	n.n.	<1			
PFOA	<1	<1	<1	<1	<1	1,7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,4	<1	<1	2,6	<1	n.n.	<1	1,3	<1	<1	n.n.	<1	1,9			
PFNA	n.n.	n.n.	1,3	n.n.	n.n.	<1	n.n.	n.n.	1,3	n.n.	n.n.	2,8	n.n.	n.n.	3,6	n.n.	n.n.	3,5	n.n.	n.n.	2,3	<1	n.n.	n.n.	3,1	n.n.	3,1			
PFDA	<1	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	<1	<1	2,9	<1	<1	4,4	<1	<1	4,1	<1	<1	2,8	<1	<1	<1	4,7	<1	4,7			
PFBS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.			
PFHxS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.			
PFOS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.			

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Länderübergreifender Ringversuch PFC in Boden, 03-2009



- ⇒ Analytik einheitlicher als bei 1. LÜRV, 21 Labore aus AK19
- ⇒ 21 von 28 Laboratorien erfolgreich (rel. s_{soil} auf 40 % limitiert)
- ⇒ CV_R bei Probe 1 zufriedenstellend, bei Probe 2 teilweise noch zu hoch

RolfRolf Reupert, Regina Respondek, Jahrestagung 2009/2010 - AQS Baden-Württemberg, Stuttgart 03.03.2010

lanuvNRW.

Zusammenfassung

- Für die Bestimmung von PFC in Wasser ist ein Analysenverfahren für die Normung (DIN 39407-42) erarbeitet worden:
 - Stoffauswahl umfasst bei den Carbonsäuren die Stoffe C₄-C₁₀ und bei den Sulfonsäuren C₄, C₆, C₈
 - Bestimmung mittels HPLC-MS/MS, wobei neben den unverzweigten auch die verzweigten Isomere bei der Quantifizierung berücksichtigt werden
 - Verfahren ist für die Anwendungsbereiche Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser und gereinigtes Abwasser validiert
 - Validierungsringversuch akzeptabel, wobei die Verfahrenskenndaten stärker von den Teilnehmern des Ringversuches als vom Verfahren geprägt werden. Der Anteil an Ausreißern (C-Typ) ist grundsätzlich zu hoch.
 - Verabschiedung zur Norm in 2010 vorgesehen
- Für die Anwendungsbereiche Schlamm und Boden sind weitere experimentelle Arbeiten im Bereich der Extraktion und des CleanUp-Verfahrens notwendig

*Danke
den Kolleginnen und Kollegen des
AK 19 für die Bereitstellung von
Untersuchungsergebnissen*

und

*Danke
für Ihre Aufmerksamkeit*