
Bachelorarbeit

Herr
Tim Benad

**Einfluss der Molekülgröße
von per- und polyfluorierten
Alkylsubstanzen (PFAS) auf
den Summenparameter AOF**

Mittweida, 2023

Fakultät für angewandte Computer- und
Biowissenschaften

Bachelorarbeit

Einfluss der Molekülgröße von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) auf den Summenparameter AOF

Autor:
Herr Tim Benad

Praxispartner:
EUROFINS Umwelt Ost GmbH Freiberg

Praxisbetreuer/Prüfer:
Dipl. Ing. (BA) Sindy Uhlmann
Dipl. Chem. Romy Walcha
Dipl. Ing. (BA) Stefanie Morgenstern

Studiengang:
Biotechnologie (B. Sc.)

Seminargruppe:
BT20wM-B

Hochschulbetreuer/Prüfer:
**Frau Prof. Dr. rer. nat. Iris Herrmann-
Geppert**

Einreichung:
Hochschule Mittweida, 17.08.2023

Bibliographische Beschreibung

Benad, Tim: Einfluss der Molekülgröße von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) auf den Summenparameter AOF. -2023. -16, 83, 16 S. Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät für Angewandte Computer- und Biowissenschaften, Bachelorarbeit, 2023.

Englischer Titel

Influence of the molecular size of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) on the sum parameter AOF.

Kurzbeschreibung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Molekülgröße von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen auf den Summenparameter AOF mittels eines ungekoppelten Systems im AOF-Gesamtverfahren untersucht. Dazu wurden drei käuflich erworbene PFAS-Standards ausgewählt und daraus selbst hergestellte PFAS-Standardlösungen und PFAS-Kombinationslösungen analysiert. Es wurde insbesondere der Durchbruch der im Anreicherungsschritt genutzten Aktivkohle durch eine LC-MS-Einzelstoffanalytik der Waschlösungen untersucht. Aus den Ergebnissen wurden Aussagen zum Sorptionsverhalten der untersuchten PFAS bei der Anreicherung an der Aktivkohle abgeleitet und dahingehend Grenzen des AOF-Gesamtverfahrens hinsichtlich der Quantifizierung von PFAS aufgezeigt.

Danksagung

„Die größte Kraft des Lebens ist der Dank“ (Hermann von Bezzel)

Diese Bachelorarbeit markiert nicht nur einen wichtigen Meilenstein in meiner akademischen Reise, sondern auch eine Zeit des Lernens, Wachstums und der unermüdlichen Unterstützung durch meine geschätzte Familie, Freunde, meinen Lebenspartner sowie meine Betreuer.

An erster Stelle möchte ich meinen Betreuern Romy Walcha, Stefanie Morgenstern und Sindy Uhlmann danken. Ihre fachliche Expertise, ihr Engagement und ihre Bereitschaft, ihr Wissen mit mir zu teilen, haben meine Forschung bereichert und mein Verständnis vertieft. Ihre konstruktiven Kritiken und wertvollen Ratschläge haben maßgeblich dazu beigetragen, dass diese Arbeit zu dem wurde, was sie heute ist.

Besonderer Dank gebührt Frau Prof. Dr. Iris Herrmann-Geppert. Ihre Anleitung, ihr wertvolles Feedback und ihre Expertise haben den Weg geebnet, um dieses Projekt erfolgreich abzuschließen.

An nächster Stelle möchte ich meine Familie erwähnen, die mich stets mit bedingungsloser Liebe und Unterstützung umgeben hat. Eure Geduld, euer Verständnis und eure Aufmunterungen haben mir die Kraft gegeben, die Herausforderungen dieses Projekts anzugehen. Eure unaufhörliche Unterstützung hat mich inspiriert und motiviert, über mich selbst hinauszuwachsen.

Meinen Freunden gebührt ebenfalls ein herzlicher Dank. Eure ermutigenden Worte, euer Glaube an meine Fähigkeiten und eure stetige Ermutigung haben die dunkelsten Stunden aufgehellt und die besten Momente noch strahlender gemacht. Eure Präsenz hat mir gezeigt, dass wahre Freundschaft unbezahlbar ist.

Nicht zuletzt möchte ich meinem Lebenspartner danken. Deine unerschütterliche Unterstützung, dein Verständnis für die langen Stunden, die ich in diese Arbeit gesteckt habe, und deine bedingungslose Liebe haben mir Kraft und Energie verliehen, um durchzuhalten. Du warst mein Fels in der Brandung, und ich bin unendlich dankbar, dich an meiner Seite zu haben.

In dieser Danksagung kann ich nicht ausreichend zum Ausdruck bringen, wie tief meine Dankbarkeit ist. Jede einzelne Person, die in irgendeiner Weise zu diesem Projekt beigetragen hat, hat einen bleibenden Eindruck in meinem Herzen hinterlassen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung	14
1.1 Vorkommen von Fluorverbindungen in der Umwelt	15
1.2 Organische Fluorverbindungen	16
2 Zielstellung	19
3 Theoretische Grundlagen	20
3.1 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)	20
3.2 Physikochemische Parameter zu PFAS	25
3.2.1 Struktur	26
3.2.2 Aggregatzustand und Löslichkeit	27
3.2.3 Flüchtigkeit	28
3.2.4 Sorption	29
3.3 Grundlagen zur Analytik der PFAS	32
4 Material und Methode	37
4.1 Geräte und Chemikalien	38
4.1.1 Geräte und Hilfsmittel	38
4.1.2 Chemikalien	38
4.2 Methode und Analysengang	40
4.2.1 Herstellung der zu untersuchenden Standardlösungen	40
4.2.2 Anreicherung der zu untersuchenden Standards an Aktivkohle	41
4.2.3 Verbrennung der zu untersuchenden Standards mittels multi X 2500 (Alytik Jena)	43
4.2.4 Analyse der Verbrennungsprodukte mittels Ionenchromatographie	45
4.2.5 Berechnung der Ergebnisse	45
4.3 Ergänzende Analytik	46

5 Ergebnisse	48
5.1 Vergleichsuntersuchung der hergestellten Stamm- und Standardlösungen	48
5.2 Vergleichsuntersuchung der hergestellten PFAS-Kombinationslösungen	49
5.3 PFAS im AOF-Gesamtverfahren	52
5.3.1 FBS als Referenzstandard	52
5.3.2 PFUnA als PFAS-Standard	53
5.3.3 PFBS als PFAS-Standard	56
5.3.4 PF-3,7-DMOA als PFAS-Standard	59
5.3.5 PFAS-Kombinationslösungen	62
5.4 PFAS-Einzelstoffanalytik der Waschlösungen	64
5.4.1 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PFUnA_2	64
5.4.2 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PFBS_2...	66
5.4.3 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PF-3,7- DMOA_2	68
5.4.4 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PFAS- Kombinationslösungen.....	70
6 Diskussion	72
6.1 Vergleichsuntersuchung der hergestellten Stamm- und Standardlösungen	72
6.2 Vergleichsuntersuchung der hergestellten PFAS-Kombinationslösungen	73
6.3 PFAS im AOF-Gesamtverfahren / Untersuchung der Waschlösungen nach Anreicherung	77
6.3.1 FBS als Referenzstandard	77
6.3.2 PFUnA als PFAS-Standard	77
6.3.3 PFBS als PFAS-Standard	80
6.3.4 PF-3,7-DMOA als PFAS-Standard	82
6.3.5 Vergleich der PFAS-Standards	85
6.3.6 PFAS-Kombinationslösungen	88

7 Ausblick	93
8 Zusammenfassung und Fazit.....	94
Literaturverzeichnis	97
Selbstständigkeitserklärung	100
Anhang.....	101
Anhang 1	101
Anhang 2	103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der Verteilung des Fluorgehaltes in einer Umweltprobe (modifiziert nach (von Abercron, 2020)).	16
Abbildung 2:	Klassifikation der umweltrelevanten PFAS	21
Abbildung 3:	Struktur von PFOA und PFOS (modifiziert nach (Wefers/Cameron, 2015))	22
Abbildung 4:	Schematische Darstellung der Eintragswege von PFAS in die Umwelt (modifiziert nach (EEA (European Environmental Comission), 2019))	23
Abbildung 5:	Bioakkumulation von PFAS in Abhängigkeit von der Länge der fluorierten Kohlenstoffkette (Fent, 2013).....	25
Abbildung 6:	Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bei Fluortelomeralkoholen (Buck et al., 2011)	26
Abbildung 7:	Henry Koeffizienten ausgewählter PFAS (rot) und konventioneller Schadstoffe (blau) bei 20 °C (Held, Reinhard, 2020)	28
Abbildung 8:	Schematische Darstellung der Sorptionsmechanismen von PFAS an einer Adsorptionsmatrix (Li et al., 2018)	30
Abbildung 9:	Schematische Darstellung des Ablaufes der CIC-Analytik ...	35
Abbildung 10:	Anreicherungssystem bestückt mit Einwegspritzen und Duplexsäulen	42
Abbildung 11:	Analytik Jena multi X 2500 mit ABD-Probensamplern	43
Abbildung 12:	Quarzscheibchen auf dem ABD-Probensamplern	44
Abbildung 13:	Grafische Darstellung der Wiederfindung von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 ..	50
Abbildung 14:	Grafische Darstellung der Wiederfindung von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2 ..	51
Abbildung 15:	Sättigungs-/Durchbruchskurve der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFUnA_2.....	66
Abbildung 16:	Sättigungs-/Durchbruchskurve der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFBS_2.....	68

Abbildung 17:	Sättigungs-/Durchbruchskurve der Aktivkohle bei der Anreicherung der PF-3,7-DMOA_2.....	70
Abbildung 18:	Grafischer Vergleich der Wiederfindung von PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 .	74
Abbildung 19:	Grafischer Vergleich der Wiederfindung von PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2 .	75
Abbildung 20:	Graphische Darstellung der Wiederfindung der FBS als Referenzstandard	77
Abbildung 21:	Vergleich der Wiederfindung der PFUnA_1 und PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren	78
Abbildung 22:	Wiederfindung der PFUnA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren	79
Abbildung 23:	Vergleich der Wiederfindung der PFBS_1 und PFBS_2 im AOF-Gesamtverfahren	81
Abbildung 24:	Vergleich der Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_1 und PF-3,7-DMOA_2 im AOF-Gesamtverfahren	83
Abbildung 25:	Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren	84
Abbildung 26:	Vergleich der Wiederfindung der PFAS-Standards im AOF-Gesamtverfahren	85
Abbildung 27:	Vergleich der Sättigungs-/Durchbruchskurven	86
Abbildung 28:	Wiederfindung von Fluorid der PFAS-Kombinationslösung 1 und 2 im AOF-Gesamtverfahren.....	89
Abbildung 29:	Prozentualer Anteil der einzelnen PFAS am gesamten Fluorid-Durchbruch der PFAS-Kombinationslösung 1 und 2	90

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgewählte PFAS als Grundlage für PFAS-Standards.....	38
Tabelle 2:	Einwaage der PFAS für Stammlösungen	41
Tabelle 3:	Parameter des verwendeten Verbrennungsprogramms "AOX-AOF (4) für Duplex"	44
Tabelle 4:	Einstellung des Ionenchromatographie (IC)-Systems.....	45
Tabelle 5:	Wiederfindungsrate (WFR) von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Stammlösungen mittels LC-MS	49
Tabelle 6:	Wiederfindungsrate (WFR) von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Standardlösungen mittels LC-MS	49
Tabelle 7:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 mittels LC-MS	50
Tabelle 8:	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2 mittels LC-MS	51
Tabelle 9:	Wiederfindung der PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1	52
Tabelle 10:	Wiederfindung der PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2	52
Tabelle 11:	Wiederfindung der FBS im AOF-Gesamtverfahren.....	53
Tabelle 12:	Wiederfindung der PFUnA_1 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	54
Tabelle 13:	Wiederfindung der PFUnA_2 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	55
Tabelle 14:	Wiederfindung der PFUnA_2 bei der zweiten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	55

Tabelle 15:	Wiederfindung der PFUnA_2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten von 0,3 mg/l bis 0,7 mg/l im AOF-Gesamtverfahren.....	56
Tabelle 16:	Wiederfindung der PFBS_1 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren.....	57
Tabelle 17:	Wiederfindung der PFBS_2 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren.....	58
Tabelle 18:	Wiederfindung der PFBS_2 bei der zweiten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	58
Tabelle 19:	Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_1 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	59
Tabelle 20:	Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_1 bei der zweiten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	60
Tabelle 21:	Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	61
Tabelle 22:	Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten von 0,3 mg/l bis 0,7 mg/l im AOF-Gesamtverfahren.....	62
Tabelle 23:	Wiederfindung von Fluorid der PFAS-Kombinationslösung 1 im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,2 mg/l bis 1,0 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	63
Tabelle 24:	Wiederfindung von Fluorid der PFAS-Kombinationslösung 2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten von 0,025 mg/l bis 0,1 mg/l im AOF-Gesamtverfahren	64

Tabelle 25:	Abnahme der Wiederfindung von PFUnA bei Fluorid-Konzentrationen von 0,05 mg/l bis 10 mg/l im AOF-Gesamtverfahren durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungs-schritt.....	65
Tabelle 26:	Abnahme der Wiederfindung von PFBS bei Fluorid-Konzentrationen von 0,05 mg/l bis 10 mg/l im AOF-Gesamtverfahren durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungs-schritt.....	67
Tabelle 27:	Abnahme der Wiederfindung von PF-3,7-DMOA bei Fluorid-Konzentrationen von 0,05 mg/l bis 10 mg/l im AOF-Gesamtverfahren durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungs-schritt.....	69
Tabelle 28:	Durchbruch der PFAS-Kombinationslösung 1 im AOF-Gesamtverfahren.....	71
Tabelle 29:	Durchbruch der PFAS-Kombinationslösung 2 im AOF-Gesamtverfahren.....	71
Tabelle 30:	Zur Anreicherung genutzte Volumina/Konzentrationsschritte der PFBS.....	101
Tabelle 31:	Zur Anreicherung genutzte Volumina/Konzentrationsschritte der PF-3,7-DMOA.....	101
Tabelle 32:	Zur Anreicherung genutzte Volumina/Konzentrationsschritte der PFUnA.....	101
Tabelle 33:	Zur Anreicherung genutzte Volumina der kleineren Konzentrationsschritte der PFUnA.....	101
Tabelle 34:	Zur Anreicherung genutzte Volumina der kleineren Konzentrationsschritte der PF-3,7-DMOA.....	102
Tabelle 35:	Zur Anreicherung genutzte Volumina der PFAS-Kombinationslösung 1.....	102
Tabelle 36:	Zur Anreicherung genutzte Volumina der PFAS-Kombinationslösung 2.....	102
Tabelle 37:	Ergebnisse und Rohdaten der FBS im AOF-Gesamtverfahren.....	103

Tabelle 38:	Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFUnA_1 im AOF-Gesamtverfahren.....	104
Tabelle 39:	Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren.....	105
Tabelle 40:	Ergebnisse und Rohdaten der zweiten Analyse der PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren.....	106
Tabelle 41:	Ergebnisse und Rohdaten der PFUnA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren	107
Tabelle 42:	Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFBS_1 im AOF-Gesamtverfahren	108
Tabelle 43:	Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFBS_2 im AOF-Gesamtverfahren	109
Tabelle 44:	Ergebnisse und Rohdaten der zweiten Analyse der PFBS_2 im AOF-Gesamtverfahren.....	110
Tabelle 45:	Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PF-3,7-DMOA_1 im AOF-Gesamtverfahren	111
Tabelle 46:	Ergebnisse und Rohdaten der zweiten Analyse der PF-3,7-DMOA_1 im AOF-Gesamtverfahren	112
Tabelle 47:	Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PF-3,7-DMOA_2 im AOF-Gesamtverfahren	113
Tabelle 48:	Ergebnisse und Rohdaten der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren	114
Tabelle 49:	Ergebnisse und Rohdaten der PFAS-Kombinationslösung 1 im AOF-Gesamtverfahren	115
Tabelle 50:	Ergebnisse und Rohdaten der der PFAS-Kombinationslösung 2 im AOF-Gesamtverfahren.....	116

Abkürzungsverzeichnis

10:2 FTOH	10:2 Fluortelomeralkohol
4:2 FTOH	4:2 Fluortelomeralkohol
6:2 FTSA	6:2 Fluortelomersulfonsäure
8:2 FTOH	8:2 Fluortelomeralkohol
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AbwV	Abwasserverordnung
AES	Atomemissionsspektroskopie
AJ	Analytik Jena
AOF	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
ASE	Accelerated Solvent Extraction
CAS	Chemical Abstracts Service
CIC	Combustion-Ionenchromatographie
DDT	Dichloridphenyltrichlorethan
ECF	Elektrochemische Fluorierung
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EEA	European Environmental Commission
EOF	Extrahierbares organisch gebundenes Fluor
EPED	Echelle Plasma Emission Detector
ESI	Elektrospray-Ionisierung
et al.	et alii (dt.: und andere)
FASA	Perfluoralkansulfonamide
FBS	4-Fluorbenzoesäure
FID	Flammenionisationsdetektion
foc	Gehalt an organischem Material
FTOH	Fluortelomeralkohole
FTSA	Fluortelomersulfonsäuren
FTSAm	Fluortelomersulfonamide
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie

GC-PCI-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie und positiver, chemischer Ionisierung
GFS	Gerinigfügigkeitsschwellen
Headspace-GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
HPLC-MS/MS	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie
IC	Ionenchromatographie
IMS	Ionenmobilitäts-Spektrometrie
K _D	Sorptionskoeffizient
KG	Körpergewicht
K _H	Henry-Koeffizient
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LC-MS/MS	Liquid-Chromatografie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie
LD50	mittlere letale Dosis, bei der 50 % der Versuchstiere sterben
MeFOSA	Methyl-Perfluorooctansulfonamide
mM	mmol
n.b.	Unterhalb der Bestimmungsgrenze
N-EtFOSAA	N-Ethylperfluorooctansulfonamidoessigsäure
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
OGweV	Oberflächengewässerverordnung
OM	Organische Materie
p.a.	pro analysi (dt.: zur Analyse)
PAF	Perfluoralkanoylfluoride
PAP	Polyfluoralkylphosphorsäureester
PCB	polychlorierte Biphenyle
PF-3,7-DMOA	Perfluor-3,7-Dimethyloctansäure

PFAA	Perfluoralkylsäuren
PFAI	Perfluoralkyliodide
PFAL	Perfluoralkylaldehyde
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFASF	Perfluoralkansulfonylfluoride
PFBA	Perfluorbutansäuren
PFBS	Perfluorbutansulfonsäuren
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien/organische Fluorverbindungen
PFCA	Perfluoralkylcarbonsäuren
PFOA	Perfluoroktansäuren
PFOS	Perfluoroktansulfonsäuren
PFOSA	Perfluoroktansulfonamid
PFPA	Perfluorpentansäuren
PFPIA	Perfluoralkylphosphinsäuren
PFSA	Perfluoralkansulfonsäuren
PFSIA	Perfluoralkansulfinsäuren
PFT	Perfluorierte Tenside
PFUnA	Perfluor-n-undecansäure
pK _A	Säuredissoziationskonstante
POPs	Persistent Organic Pollutants
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluorethylen
PZP	Pharmazeutische Produkte
RAC	Risikobewertungskomitee
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
Std	Standard
TF	Gesamtes Fluor
TOF	Gesamtes organisches Fluor
TOP	Total Oxidizable Precursor
UNEP	United Nations Environment Programme

VP

Verpackungen

WFR

Wiederfindungsrate

1 Einleitung

Das Element Fluor kommt natürlicherweise in der Umwelt vor und kann in verschiedenen Formen vorliegen, wie zum Beispiel als Fluoridion in Wasser, als fluoriertes Gas in der Luft oder als Mineral in Boden und Gestein. Fluoridionen kommen häufig in Trinkwasser vor und werden oft zur Vorbeugung von Karies in der Herstellung von Zahnpasten eingesetzt. Fluoriertes Gas kann aus verschiedenen Industrieprozessen stammen, wie der Herstellung von Aluminium oder der Anwendung von Fluorchemikalien, aber auch aus geogenen Einträgen der Hydrosphäre. Einige fluorierte Gase haben eine hohe Treibhauswirkung und tragen somit zum Klimawandel bei. Fluor als Mineral stammt hingegen meist aus vulkanischer Tätigkeit durch die Aktivität der Erdkrusten.

Schnell wird auffällig, in welcher vielfältiger Form Fluor in unserer Umwelt vorkommt, wie vielseitig es vom Menschen für verschiedenste Bereiche genutzt wird und weshalb es damit einen großen Einfluss auf das Leben des Menschen und die Umwelt hat. Gesundheitliche Gefahren scheinen noch weitestgehend ungeklärt zu sein, da vor allem bezüglich des toxischen Verhaltens von Fluorverbindungen eine Datenarmut herrscht. Dies ist dadurch begründet, dass Fluor aufgrund seiner Eigenschaften und der Tatsache, dass es oft in geringen Mengen vorkommt, schwer zu detektieren ist, wie sich im Laufe dieser Arbeit herausstellen soll. Fluorverbindungen und insbesondere per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen sind aktuell sehr präsent in den Medien und werden sogar als „Jahrhundertgift“ bezeichnet, da sie vielerorts nachweisbar zu sein scheinen (NDR, 2023). Auch bereits bestehende, gesetzliche Einschränkungen für den Eintrag und die Nutzung von Fluorverbindungen zeigen, dass das Bewusstsein für die Problematik rund um Fluorverbindungen in der Umwelt stets wächst. Diese Problematik rund um das Verhalten und die Auswirkungen von Fluorverbindungen soll der Anlass sein, sich im Rahmen dieser Arbeit genauer mit dem Vorkommen, den Eigenschaften und der anthropogenen Nutzung solcher Verbindungen zu beschäftigen. Zudem soll die Schwierigkeit der Analyse von Fluorverbindungen aufgezeigt und mögliche Lösungsansätze genauer beleuchtet werden.

1.1 Vorkommen von Fluorverbindungen in der Umwelt

Aufgrund seiner hohen Reaktivität mit der wässrigen Umwelt kommt Fluor nur selten elementar (F_2) als Mineral in Boden vor. Meist liegt das Element Fluor jedoch in anorganischen und organischen Verbindungen vor.

Als natürlich auftretende, anorganische Fluoride werden Salze der Fluorwasserstoffsäure bezeichnet, welche anionisch in Form von Kryolith (Na_3AlF_6), Fluorit (CaF_2) oder Fluorapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$) in der Natur zu finden sind. Fluoride sind außerdem Bestandteil des Kristallgitters von Halogeniden und Silikaten (von Abercron, 2020). Der Eintrag von Fluoriden in die Umwelt, welcher ausschließlich durch den Menschen verursacht wird, ist im Vergleich zu dem Eintrag durch geogene Prozesse, wie Verwitterung und vulkanische Aktivität, eher gering und daher hängt der Fluoridgehalt von Grund- und Oberflächengewässern stark von deren geographischer Lage ab. Es konnten bislang in Flüssen Mittel- und Westeuropas Fluoridkonzentrationen von $<500 \mu\text{g/l}$ gemessen werden. Eine Ausnahme zeigen hier beispielsweise einige Mineralwässer in Frankreich, bei denen eine Fluoridkonzentration von bis zu 18 mg/l gemessen wurde (Schneider et al., 2003).

Zu den Problemstoffen, welche nahezu ausschließlich über anthropogene Quellen in die Natur gelangen, zählen organische Fluorverbindungen. Rückstände von pharmazeutischen Produkten (PZP), Verpackungen (VP), fluorierten Pflanzenschutzmitteln (PSM) sowie per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) werden nachweislich immer häufiger in Umweltproben von Böden, Gewässern und teilweise in Lebewesen gefunden (von Abercron, 2020). Aufgrund des vielseitigen Vorkommens von organischen Fluorverbindungen ist eine Erfassung der Einzelverbindungen für das aktuelle Forschungsgeschehen herausfordernd. Zum einen gibt es die Möglichkeit, eine Probe quantitativ auf das gesamte Fluorvorkommen (TF) zu untersuchen (von Abercron, 2020). Zum anderen wurden mittlerweile Summenparameter entwickelt, welche das extrahierbare organisch gebundene Fluor (EOF) für Feststoffe und das adsorbierbare organisch gebundene Fluor (AOF) für Eluate von Feststoffproben oder Flüssigproben als quantitative Beschreibung seiner Wirkungs- und Stoffkenngröße angeben können (Söhlmann et al., 2018). Zudem

kann mit dieser Methode das gesamte organische Fluor (TOF) bestimmt werden. Die schematische Verteilung des Fluorgehaltes in einer Umweltprobe wird in Abbildung 1 dargestellt.

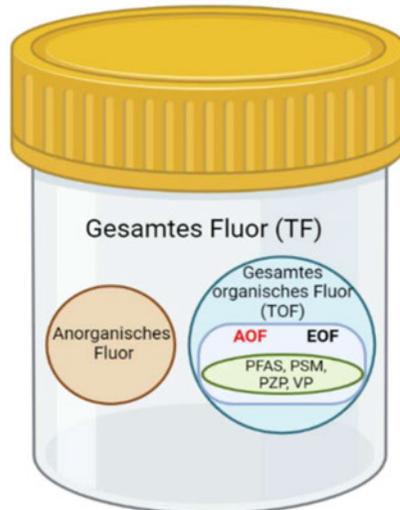


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Verteilung des Fluorgehaltes in einer Umweltprobe (modifiziert nach (von Abercron, 2020))

1.2 Organische Fluorverbindungen

Als organische Fluorverbindungen werden die Chemikalien, bei denen eine oder mehrere Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen (C-H) durch Kohlenstoff-Fluor-Bindungen (C-F) ersetzt wurden, bezeichnet (Fent, 2013). Die organischen Fluorverbindungen gelten als extrem stabil, da die C-F-Bindung thermodynamisch zu den Stärksten gehört. Fluor hat eine hohe Elektronegativität und zieht daher Elektronen stark an, was zu einer starken Bindung zwischen Fluor und Kohlenstoff führt. Diese starke Bindung bewirkt, dass das Fluoratom polarisiert wird und eine partielle negative Ladung erhält, während der Kohlenstoff eine partielle positive Ladung aufweist. Diese partielle Ladungsverteilung führt dazu, dass organische Fluorverbindungen sowohl hydrophile (wasseranziehende) als auch lipophile (fettanziehende) Eigenschaften aufweisen. Die Fluoratome in diesen Verbindungen interagieren mit Wasser und können somit starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Wenn Fluor in einer organischen Verbindung gebunden ist, können diese polaren

Bindungen dazu führen, dass die gesamte Verbindung polar ist und Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser bilden kann. Im Gegensatz zu den Fluoratomen stehen die Kohlenstoffketten eher mit fettähnlichen Molekülen in Wechselwirkung. Organische Fluorverbindungen wirken durch ihre hydrophilen und lipophilen Eigenschaften reduzierend auf die Oberflächenspannung von beispielsweise Öl oder Wasser und gelten daher als amphiphil. Dieser amphiphile Charakter führt dazu, dass organische Fluorverbindungen so als Detergenzien in unserer Umwelt wirken können (Fent, 2013). Neben nur teilweise fluorierten organischen Verbindungen (Polyfluorverbindungen) gibt es auch vollständig fluorierte organische Verbindungen (Perfluorverbindungen). Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) werden als organische Fluorverbindungen zusammengefasst (Wefers/Cameron, 2015). Da viele verschiedene fluorierte Verbindungen existieren, lassen sie sich in unserer Umwelt wiederfinden. Durch ihr thermodynamisches Verhalten und ihre Hydrophilie können sie an Proteine in Blut und Zellen binden, sind sehr persistent, bioakkumulieren und werden daher als potenziell umweltschädigend eingeschätzt (Fent, 2013). Da sich Summenparameter bezüglich dieser Verbindungen noch in der Entwicklung und Validierung befinden und nicht alle Verbindungen identifiziert werden konnten, ist das Umweltverhalten von organischen Fluorverbindungen nicht vollständig bekannt. Jedoch wird vermutet, dass in Folge von Einflüssen durch organische Fluorverbindungen Bioakkumulation und ökotoxikologische Auswirkungen auf die Umwelt einhergehen, wie z.B. Schädigung des Wachstums von Pflanzen oder Leberschäden und Beeinträchtigungen des Immunsystems bei Tieren und Menschen. Dadurch stellen diese Verbindungen ein Umweltrisiko dar. Im Zusammenhang mit der Eigenschaft dieser Verbindungen, an Proteine binden zu können, wurden einige Tierversuche durchgeführt und festgestellt, dass es Hinweise auf potenzielle Entwicklungs-, Reproduktions- und systemische Toxizität gibt (Fent, 2013).

Organische Fluorverbindungen sind mittlerweile global verbreitet. Am Beispiel der Gruppe der PFAS wird neben einer Bioakkumulation der Stoffe in unserer Umwelt auch eine Biomagnifikation in Lebewesen auffällig (Fent, 2013). Diese Verbindungen gelten daher als gutes Beispiel dafür, dass Problemstoffe erst

dann als solche erkannt werden, wenn bereits ihre Bioakkumulation und Toxizität in unserer Umwelt Auswirkungen zeigt. Daher sollte diese Stoffgruppe zukünftig besonders intensiv und sensibel erforscht werden, damit deren Schäden für unsere Umwelt absehbar und vermeidbar werden.

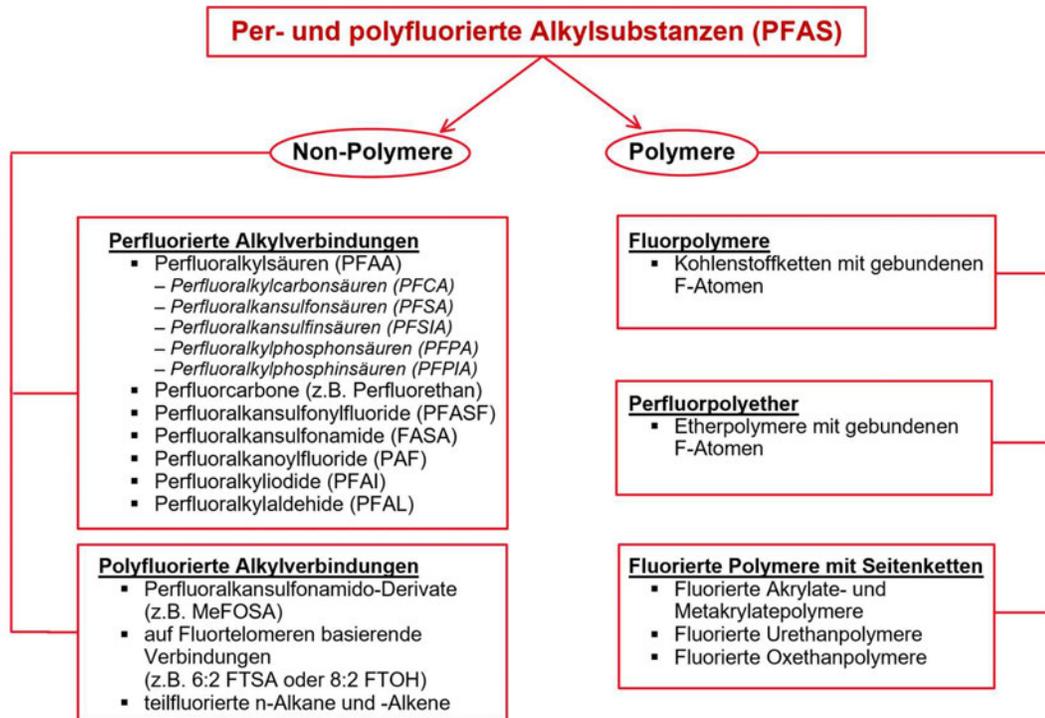
2 Zielstellung

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Molekülgröße von PFAS auf den Summenparameter AOF. Dafür sollen PFAS-Standards von definierter PFAS-Konzentration bestimmter kurz- und langkettiger PFAS zunächst selbst hergestellt und im Anschluss durch das AOF-Gesamtverfahren sowie durch LC-MS analysiert werden. Es ist außerdem vorgesehen, eine Kombinationslösung aus den hergestellten PFAS-Standards anzusetzen, welche gleichermaßen durch das AOF-Gesamtverfahren und LC-MS untersucht werden soll. Eine mehrfache Wiederholung der Analysen soll für eine Validierung und Sicherheit der Ergebnisse sorgen. Zusätzlich ist geplant, durch eine weiterführende LC-MS Einzelstoffanalytik der Waschlösungen nach Anreicherung der jeweiligen PFAS-Standards bzw. der PFAS-Kombinationslösungen einen Rückschluss auf den Durchbruch der zur Anreicherung verwendeten Aktivkohle zu ziehen. Dabei soll vor allem bei der Untersuchung der Waschlösungen der PFAS-Kombinationslösungen eine Aussage zum Sorptionsverhalten der einzelnen kurz- und langkettigen PFAS bei der Anreicherung an der Aktivkohle getroffen werden. Im Anschluss an die Untersuchungen ist vorgesehen, die Wiederfindungsraten der PFAS-Ausgangslösungen im AOF-Gesamtverfahren, sowie die Sättigungs-/Durchbruchkurven der spezifischen PFAS-Einzelsubstanzen bei der verwendeten Aktivkohle zu ermitteln und Zusammenhänge abzuleiten.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Als Untergruppe der PFC beschreiben PFAS-Verbindungen jegliche Kohlenwasserstoffverbindungen, bei denen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt wurden. Die sich daraus ergebenden Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen (C-F) zählen aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften zu den stabilsten Verbindungen, die es gibt (Fent, 2013). Die ausschließlich anthropogen hergestellten PFAS umfassen sowohl Non-Polymere als auch Polymere. Bei den Non-Polymeren wird hauptsächlich zwischen perfluorierten und polyfluorierten Verbindungen unterschieden, wobei in perfluorierten Verbindungen die Wasserstoffatome vollständig durch Fluoratome ersetzt wurden. Bei polyfluorierten Verbindungen hingegen wurden nur einige Wasserstoffatome mit Fluoratomen ersetzt (Engelmeier, 2019). Bei den Polymeren wird zwischen Fluorpolymeren, Perfluorpolyether und Polymeren mit fluorierten Seitenketten unterschieden. Die „Organisation for Economic Cooperation and Development“ (OECD) fand mit der Aufteilung der PFAS in kurzkettige und langkettige Verbindungen einen weiteren, vielfach genutzten Weg PFAS in Gruppen einzuteilen. Dabei werden PFAS mit einer Kohlenstoffkettenlänge von < 6 Kohlenstoffatome als kurzkettig und PFAS mit einer Kohlenstoffkettenlänge von $\geq 6-7$ Kohlenstoffatome als langkettig bezeichnet (von Abercron, 2020). Als Buck et al. 2011 erstmals eine Übersicht über die PFAS veröffentlicht, welche in der Umwelt, Tierwelt und in Menschen detektiert wurden, setzten sie damit einen Meilenstein für die analytische Chemie. In diesem Paper beschreiben sie 42 verschiedene Familien und Unterfamilien von PFAS (Buck et al., 2011). Im Jahr 2018 publizierte die OECD eine neue Liste von PFAS, welche auf dem globalen Markt mit einer Chemical Abstracts Service (CAS) Nummer registriert sind. PFAS können in verschiedene Klassen unterteilt werden, was in Abbildung 2 nachvollzogen werden kann.



**Abbildung 2: Klassifikation der umweltrelevanten PFAS
(modifiziert nach (Buck et al., 2011))**

Die meisten PFAS bestehen aus einer per- oder polyfluorierten, hydrophoben Kohlenstoffkette und einem hydrophilen Kopf. Dies verleiht den meisten PFAS einen amphiphilen Charakter (Engelmeier, 2019). PFAS gelten als thermisch, chemisch, biologisch und photolytisch äußerst stabil, was an der extremen Stärke von 450 kJ/mol der Kohlenstoff-Fluor-Bindungen in PFAS liegt (von Abercron, 2020). Diese Eigenschaften führen dazu, dass der Mensch vielseitige Anwendungsmöglichkeiten für PFAS erschlossen hat, wodurch sie nicht nur als Tenside in der Industrie eingesetzt werden können, sondern auch in Papier, Karton, Textilien, Membranen, Beschichtungen, Imprägnierungen, Farben, Lacken, Haushalts- und Küchenartikeln, der Galvanik und weiteren Bereichen. In Abschnitt 1.3 dieser Arbeit wird eine weitere Ausführung der Anwendungsgebiete von organischen Fluorverbindungen, insbesondere PFAS-Verbindungen, beleuchtet. Die industrielle Herstellung von PFAS erfolgt meistens durch elektrochemische Fluorierung (ECF) oder Telomerisierung. Die ECF erfolgt mittels flüssigen, wasserfreien Fluorwasserstoffes. Es wird dazu Alkansulfonylfluoride ($\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2\text{F}$) in flüssigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff

dispergiert und die Wasserstoffatome werden durch Fluoratome mittels des elektrochemischen Verfahrens substituiert. Die Telomerisierung von Tetrafluorethen mit z.B. Perfluorethylidiodid führt direkt zur Entstehung von Perfluoralkyliodiden, welche bereits zu den PFAS zählen und sich des Weiteren durch Hydrolyse zu Perfluorcarbonsäuren entwickeln können (Gellrich, 2014). Momentan sind laut der Veröffentlichung der OECD aus dem Jahr 2018 4.730 verschiedene PFAS-Verbindungen mit einer Chemical Abstracts Service (CAS) Nummer registriert (OECD, 2018). Als wohl bekannteste PFAS gilt die Perfluorooctansäure (PFOA) aus der Gruppe der Fluorcarbonsäuren und die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) aus der Gruppe der Fluorsulfonsäuren (Engelmeier, 2019). In Abbildung 3 wird die Struktur von PFOA und PFOS und deren amphiphiler Charakter deutlich, welcher auf viele der PFAS zutrifft.

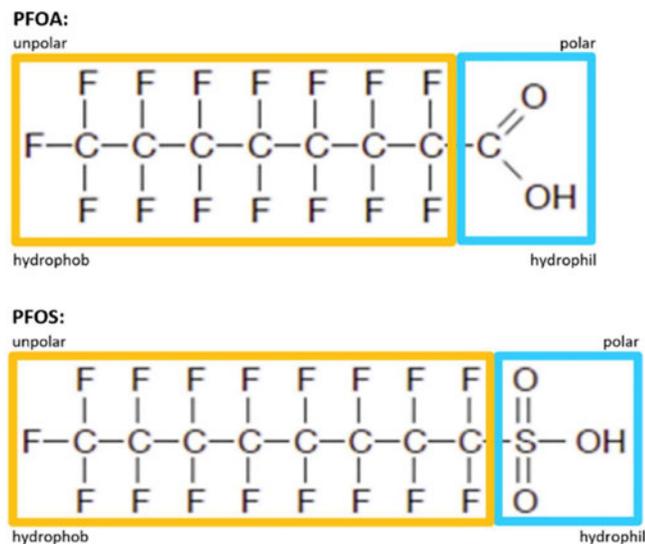


Abbildung 3: Struktur von PFOA und PFOS (modifiziert nach (Wefers/Cameron, 2015))

Da in der Vergangenheit vor allem bei großen Industriestandorten gravierende Grundwasser- und Bodenbelastungen festgestellt wurden, ist davon auszugehen, dass PFAS dort ihren Ursprung finden. PFAS werden nicht nur in sämtlichen verbrauchernahen Alltagsprodukten zur Verbesserung ihrer Langlebigkeit eingesetzt, sondern finden in industriellen Prozessen, zum Beispiel in Form von Tensiden als Arbeitsschutzmaßnahme oder Beschichtungen von Teilen der Industriemaschinen in Form von Teflon®, ihren Einsatz. Dort gelangen sie meist auf direktem Weg durch das Abwasser, insbesondere über

Kläranlagen, in die Umwelt. Die wesentlichen Eintragswege von PFAS in die Umwelt sind in Abbildung 4 erkennbar.

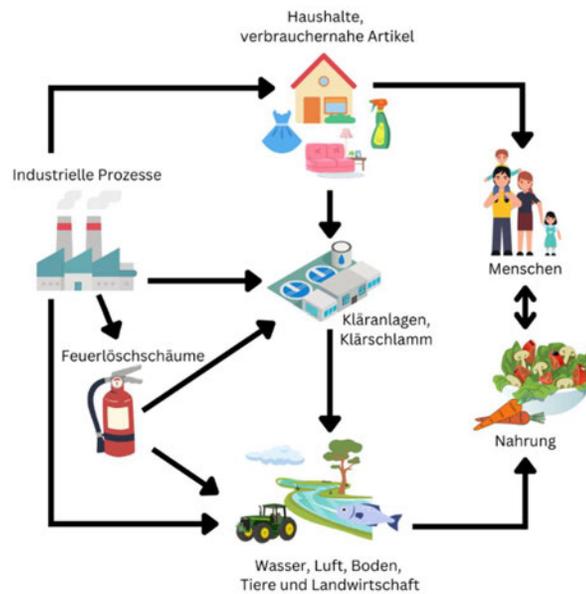


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Eintragswege von PFAS in die Umwelt (modifiziert nach (EEA (European Environmental Commission), 2019))

Das Vorkommen von PFAS in wässrigen Matrices wie Grundwasser, Oberflächenwasser oder (Industrie-) Abwasser ist als besonders kritisch zu bewerten, da sie über diesen Weg in den Boden und dadurch in Pflanzen, Nahrungsmittel und demzufolge in den menschlichen Körper gelangen können. Nach einer oralen Einnahme der PFAS über z.B. belastete Lebensmittel kommt es schnell zu einer Resorption dieser über den Verdauungstrakt der Organismen, wobei eine Verstoffwechslung dieser Verbindungen ausbleibt. Anders als weitere Stoffe der POPs, wie polychlorierte Biphenyle (PCB) oder Dichloridphenyltrichlorethan (DDT), reichern sich PFAS oder PFC im Allgemeinen nicht im Fettgewebe an, sondern binden an Proteine des Blutserums und akkumulieren daher in Leber, Niere und Gallenblase (Fent, 2013). Zudem wurde eine verdächtige Menge an organischen Fluorverbindungen in Proben von Muttermilch festgestellt, weshalb PFAS bei einer Schwangerschaft über die Plazenta auch in den Embryo übergehen können.

Die genaue, toxische Wirkung von PFAS in Menschen ist größtenteils noch unerforscht, jedoch wird aufgrund des Wissens über physikochemische

Eigenschaften der PFAS sowie Orte der Akkumulation im Körper versucht, toxische Eigenschaften abzuleiten. Durch Tierversuche an Säugetieren, wie an Ratten, Meerschweinchen oder Affen, soll eine Parallele zu den Menschen geschaffen werden. Dies gestaltet sich jedoch durch die verschiedenen Stoffwechselformen komplex. Beispielsweise zeigen PFOS und PFOA eine akute Toxizität bei inhalativer und oraler Aufnahme. Diese Annahmen basieren auf Versuchen, welche einen LD50-Wert (mittlere letale Dosis, bei der 50 % der Versuchstiere sterben) um 200 mg/kg bei Meerschweinchen beweisen konnten. Bezüglich der dermalen Aufnahme von PFAS, gibt es momentan, am Beispiel von Hautirritationen, noch stark variierende Ergebnisse, was deren Aussagekräftigkeit einschränkt (Wefers/Cameron, 2015).

Durch die hohe Akkumulation von PFAS in der Leber, scheint deren Schädigung besonders relevant zu sein. Diese Schädigung tritt schon bei Dosismengen ein, bei denen andere Organe keinerlei Wirkung zeigen. Meist zeichnet sich eine Schädigung, in diesem Fall durch einen Anstieg der Aminotransferasen (Leberenzyme), aus, woraus sich nach wiederholter, oraler Einnahme Lebervergrößerungen, Nekrosen, sowie Leberversagen feststellen lassen. Es wurden kritische Konzentrationsbereiche ermittelt, in denen genannte Symptome eintreten können. Symptome wurde z.B. im Bereich von 1,5 bis 15 mg/kg KG x d (Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht und Tag) bei PFOA festgestellt, wobei wiederholte Gaben zu steigender Anreicherung führten. In einer Studie an Cynomolgus-Affen wurden ab einer Dosis von 0,75 mg/kg KG x d Todesfälle festgestellt (Wefers/Cameron, 2015). In weiteren Untersuchungen wurden nicht mutagene, krebserregende, entwicklungsschädigende, endokrine, immunotoxische Eigenschaften festgestellt, sowie, dass PFOA und PFOS die Genexpression beeinflussen können (Wefers/Cameron, 2015). Dass diese Eigenschaften bei einem so weit verbreiteten Stoff festgestellt wurden, stellt nicht nur ein großes Problem für den Menschen dar, sondern gleichzeitig auch für die Gesamtheit aller Ökosysteme der Erde.

Bis PFAS von Organismen wieder ausgeschieden werden, können sie große Schäden hinterlassen. Es wird davon ausgegangen, dass die durchschnittliche, mittlere Ausscheidungshalbwertszeit von PFOA und PFOS 8,7 Jahre beträgt,

wobei Maximalwerte von 21,3 Jahren erreicht wurden. Dieser Wert lässt sich jedoch nicht auf alle PFAS übertragen, da davon ausgegangen wird, dass die Bioakkumulation von der Länge der fluorinierten Kohlenstoffkette abhängig ist. Es wurde festgestellt, dass es bei niederfluorinierten Verbindungen nahezu keine Bioakkumulation gibt, wohingegen bei PFAS bestehend aus >7 fluorinierten Kohlenstoffatomen eine Zunahme der Bioakkumulation zu verzeichnen ist (siehe Abbildung 5).

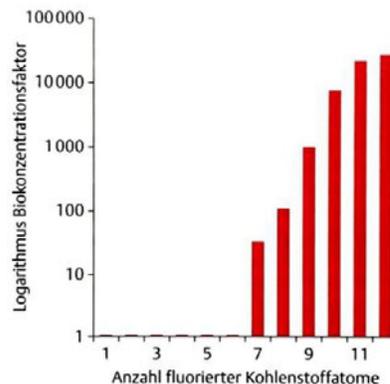


Abbildung 5: Bioakkumulation von PFAS in Abhängigkeit von der Länge der fluorinierten Kohlenstoffkette (Fent, 2013)

3.2 Physikochemische Parameter zu PFAS

Der in Abschnitt 3.1 beschriebene, amphiphile Charakter und die, im Vergleich zu analogen Kohlenwasserstoffesiden, hohe Oberflächenaktivität sind Gründe, warum PFAS für die Industrie von so großer Relevanz sind. Grenzflächenaktive Eigenschaften von PFAS können zum einen über die Länge der Kohlenstoffkette und zum anderen über die Art der polaren Kopfgruppe variiert werden, wodurch viele unterschiedliche Stoffe mit verschiedenen Eigenschaften entstehen können. Jedoch sind über den Großteil der PFAS bisher kaum bis gar keine physikochemischen Daten bekannt. Lediglich über mittlerweile sehr bekannte und häufig vorkommende PFAS, wie PFOS oder PFOA, liegen vergleichsweise viele Erkenntnisse über deren physikochemisches Verhalten vor. Dadurch wird versucht, diesbezüglich allgemeingültige Aussagen für PFAS abzuleiten (Held, Reinhard, 2020).

3.2.1 Struktur

Oft wird beobachtet, dass sich physikochemische Eigenschaften gleicher PFAS mit unterschiedlicher CF_2 -Kettenlänge (innerhalb einer homologen Reihe) nicht linear mit zunehmender Kettenlänge ändern. Fluoratome, die an die Kohlenstoffkette der PFAS gebunden sind, können aufgrund ihrer Größe andere Atome oder Gruppen in der Umgebung beeinträchtigen. Da die Fluoratome größer sind als Wasserstoffatome, die normalerweise in solchen Molekülen auftreten, können sie mehr Raum beanspruchen und dadurch eine räumliche Behinderung oder Abstoßung verursachen, was als sterische Hinderung bezeichnet wird. Dies führt dazu, dass sich PFAS mit kurzen CF_2 -Ketten bevorzugt in einer linearen, gestreckten Konformation anordnen, um die sterische Hinderung zu minimieren. Bei längeren Ketten, die mehr als 8 fluorierte C-Atome enthalten, wird die sterische Hinderung immer stärker. Die Fluoratome stoßen sich gegenseitig ab und beeinflussen die räumliche Anordnung des Moleküls. Infolgedessen bilden sich in diesen längeren Molekülen verzweigte Strukturen oder Helixstrukturen aus, um die Behinderung durch die räumlichen Ansprüche der Fluoratome zu verringern. Dies könnte der Grund für die nicht lineare Veränderung der physikochemischen Eigenschaften von PFAS mit zunehmender Kettenlänge sein (Held, Reinhard, 2020). Kommt das Molekül in einer verzweigten Struktur oder Helixform vor, herrscht eine höhere Elektronendichte als bei einer linear gestreckten Molekülkette, was eine Änderung der physikochemischen Eigenschaften des Moleküls nach sich zieht (OECD, 2014). Zudem können sich, abhängig vom umgebenden Milieu, intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden (Abbildung 6), was ebenfalls die physikochemischen Eigenschaften verändern kann, da sich beispielsweise eine Ringstruktur ausbildet.

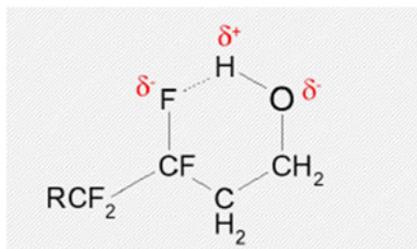


Abbildung 6: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bei Fluortelomeralkoholen (Buck et al., 2011)

3.2.2 Aggregatzustand und Löslichkeit

Bezüglich des Aggregatzustandes von PFAS wurde festgestellt, dass die Reinsubstanzen, vor allem langkettige Verbindungen, primär als Feststoffe vorkommen. Lediglich kurzkettige Telomeralkohole kommen bis zur 6:2 FTOH in flüssiger Form vor. Die Bezeichnung "6:2" in "6:2 FTOH" bezieht sich auf die molekulare Zusammensetzung des Stoffes. In diesem Fall steht "6:2" für ein Verhältnis von 6 Kohlenstoffatomen zu 2 Fluoratomen in einem bestimmten Molekül. Einige Verbindungen, wie zum Beispiel 8:2 FTOH, können vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand übergehen, ohne sich vorher zu verflüssigen. Aus den unterschiedlichen Aggregatzuständen ergeben sich verschiedene Schmelz- und Siedetemperaturen für PFAS, wobei die Schmelz- und Siedepunkte von PFAS im Allgemeinen vergleichsweise hoch sind. So hat beispielsweise PFOA einen Siedepunkt bei 192 °C und PFOS einen noch höheren Siedepunkt bei 258-260 °C. Darin begründen sich unter anderem auch hohe Verbrennungstemperaturen in der Analytik von PFAS (Held, Reinhard, 2020). Jedoch sind die Schmelz- und Siedetemperaturen sehr von der hydrophoben Gruppe der jeweiligen PFAS abhängig. Es kann somit dahingehend zu großen Unterschieden zwischen PFAS kommen und allgemeingültige Angaben werden diesbezüglich schwierig.

Es ist zu beobachten, dass die Löslichkeit von PFAS sehr stark von der hydrophoben Eigenschaft der jeweiligen Verbindung abhängig ist. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die Löslichkeit bei kurzkettigen PFAS im g/L-Bereich sehr gut ist, wohingegen die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge potentiell abnimmt und demzufolge bei langkettigen PFAS schlecht ist. Bei beispielsweise Fluortelomeralkoholen überwiegt die hydrophobe Eigenschaft, weshalb diese Verbindungen schlecht wasserlöslich sind und zudem nicht dissoziieren. Perfluorbutylethanol (4:2 FTOH) weist eine Löslichkeit von 0,97 g/L auf, wohingegen die längere, perfluorierte Alkankette der 10:2 FTOH eine deutlich verminderte Löslichkeit dieser PFAS von 11 µg/L bewirkt (Liu u. Lee, 2007).

Einige PFAS können in wässrigen Milieu dissoziieren, was die Löslichkeit dieser Verbindungen ebenfalls beeinflussen kann. In Abhängigkeit vom pK_a-Wert der jeweiligen PFAS kann abgeschätzt werden, welches Ausmaß der Einfluss der

Dissoziation auf die Löslichkeit haben kann. Demnach gilt, je kleiner der pK_a -Wert, desto stärker dissoziiert die Verbindung am Neutralpunkt pH 7 und liegt dann meist deprotoniert vor. Daher können PFAS-Verbindungen trotz ihres hydrophoben Restes gut in Wasser löslich sein (Held, Reinhard, 2020).

3.2.3 Flüchtigkeit

Die meisten PFAS haben im pH-Neutralbereich einen geringen bis sehr geringen Dampfdruck, wodurch sie als nicht flüchtig eingestuft werden können. Allerdings gibt es einige Ausnahmen. So kann zum Beispiel PFOA in nicht dissoziierter Form bei Raumtemperatur, ähnlich wie 8:2-FTOH sublimieren. Dabei steht die Gruppe der FTOH hinsichtlich der Flüchtigkeit besonders im Fokus. Bei diesen Verbindungen können wesentlich höhere Dampfdrücke verzeichnet werden, als bei anderen PFAS, weshalb diese Gruppe als flüchtig eingestuft wurde (Liu u. Lee, 2007). Der sogenannte Henry Koeffizient (k_H) gibt die Tendenz von PFAS an, aus der wässrigen Phase in die Gasphase überzugehen. In Abbildung 7 ist der k_H ausgewählter PFAS im Vergleich zu konventionellen Schadstoffen bei 20 °C dargestellt.

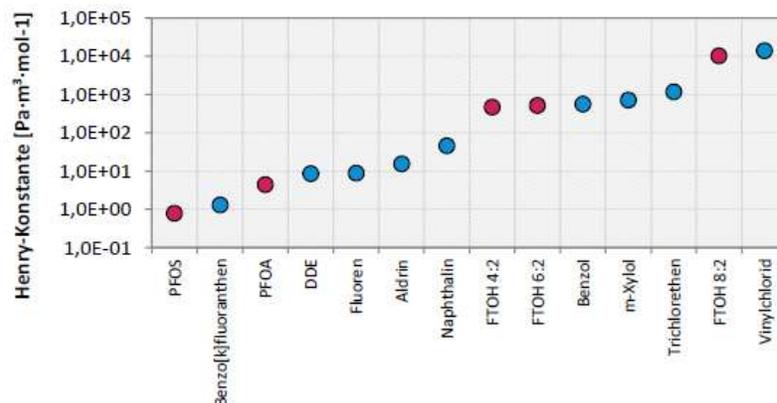


Abbildung 7: Henry Koeffizienten ausgewählter PFAS (rot) und konventioneller Schadstoffe (blau) bei 20 °C (Held, Reinhard, 2020)

Hierbei wird auffällig, dass der k_H innerhalb der verschiedenen PFAS sehr stark variiert. Es ist erkennbar, dass 8:2-FTOH zu den eher stark flüchtigen Verbindungen in dieser Darstellung zählt, während PFOS mit $0,79 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ sich am unteren Ende der Skala ansiedelt.

Aufgrund der Flüchtigkeit einiger PFAS wird davon ausgegangen, dass sie aus industriellen Prozessen, in denen sie Anwendung finden, direkt in die Atmosphäre gelangen können. Dort finden sie wiederum über Niederschlag den Weg in den Boden und somit in das Grundwasser (Held, Reinhard, 2020).

3.2.4 Sorption

In Abhängigkeit von den hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften einer jeweiligen PFAS ergeben sich sehr unterschiedliche Möglichkeiten, welches Sorptionsverhalten eine PFAS-Verbindung charakterisiert. Dabei gibt es verschiedene, sorptionsbeeinflussende Faktoren. Obwohl der, in der Adsorptionsmatrix enthaltene, organische Kohlenstoff einen Einfluss hat, wird vermutet, dass er nicht der einzige dominante Faktor für eine Sorption ist. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Korrelation des Sorptionskoeffizienten (K_D) von PFAS wie PFOA und PFOS mit dem Gehalt an organischem Material (f_{oc}) schwach ist (Li et al., 2018).

Die Sorption von PFAS kann nicht durch eine einzelne Boden- oder Sedimenteigenschaft erklärt werden. Stattdessen bestimmen f_{oc} , pH-Wert und Tongehalt gemeinsam die Sorption. Die möglichen Sorptionsmechanismen von PFAS an Böden und Sedimenten sind komplex, und die oberflächenaktiven Eigenschaften einiger PFAS beeinflussen ihre Sorption an die Bodenmatrix (Held, Reinhard, 2020). In Abbildung 8 sind schematisch verschiedene Möglichkeiten der Sorptionsmechanismen von PFAS an Böden oder Sedimenten dargestellt. Die Sorptionsmechanismen könnten ebenso auf die zur Anreicherung im AOF-Gesamtverfahren genutzten Aktivkohle zutreffen.

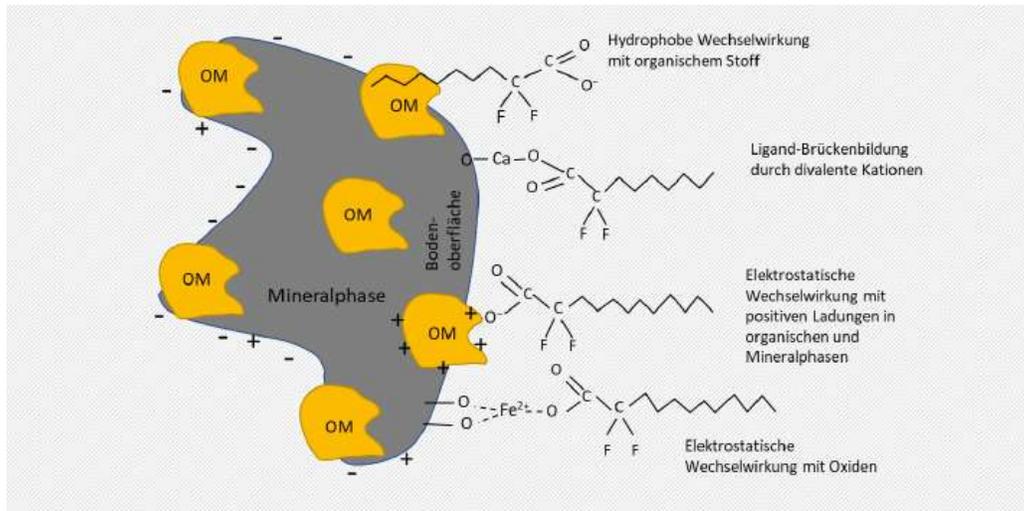


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Sorptionsmechanismen von PFAS an einer Adsorptionsmatrix (Li et al., 2018)

Die Kettenlänge der PFAS-Moleküle und der Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden sind die dominierenden Faktoren für die Sorption. Sie erfolgt anfangs schnell und kann dann durch eine biexponentiale Gleichung beschrieben werden. Bei langkettigen PFAS dauert es ca. 10 Tage bis ein Sorptionsgleichgewicht ausgebildet ist. Kurzkettige PFAS weisen eine stärkere Sorption auf, als durch Untersuchungen von langkettigen PFAS erwartet, was möglicherweise auf elektrostatische Bindungen oder spezifische Bindungsstellen zurückzuführen ist. Mit steigendem Gehalt an organischem Kohlenstoff ist eine deutliche Korrelation der Sorption der PFAS zu erkennen (Liu u. Lee, 2007). Laut Higgins und Luthy (2006) steigt zum Beispiel die Sorption der Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren im Verhältnis zum $\log K_D$ um etwa 0,5-0,6 Einheiten pro CF_2 -Gruppe an. Die Konkurrenz zwischen verschiedenen PFAS-Verbindungen um Bindungsplätze im Boden wurde in unterschiedlichen Studien bewertet. In einer Untersuchung mit PFAS-Verbindungen $\geq C_8$ wurde immer derselbe K_D -Wert gemessen, unabhängig davon, ob die Substanz allein oder in einer Mischung zugegeben wurde (Higgins u. Luthy, 2006). Hingegen ergab eine andere Studie, bei der auch kurzkettige PFAS mit einbezogen wurden, dass der K_D -Wert höher ausfiel, wenn die zu untersuchende Substanz allein verwendet wurde, im Vergleich zur Mischung (Gellrich, 2014).

Auch die Ladung des Sorbenten kann einen Einfluss auf die Sorption von PFAS haben. PFAS-Moleküle sind aufgrund ihrer negativen Ladung bei Umweltbedingungen fast vollständig negativ geladen. Dies führt dazu, dass sie hauptsächlich von den negativ geladenen Oberflächen von Tonmineralen und organischem Kohlenstoff abgestoßen werden. Allerdings können in geringem Umfang elektrostatische Bindungen mit den positiv geladenen Eisenoxiden im Boden eingegangen werden. Diese elektrostatischen Bindungen spielen vor allem dann eine merkbare Rolle, wenn der Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden sehr gering ist (Johnson et al., 2007). Es wurde festgestellt, dass die elektrostatische Bindung bei PFAS mit geringer bis mäßiger Sorption, insbesondere bei C₅-C₈-Perfluoralkancarbonsäuren (PFCA), stärker ausgeprägt ist, als bei langkettigen PFAS. Der pH-Wert und der Gehalt an Kationen im Grundwasserleiter beeinflussen die elektrostatische Bindung, da sie die Nettoladung der Oberflächen verändern (Johnson et al., 2007). Die Untersuchungsergebnisse legen nahe, dass die meisten langkettigen PFAS, ähnlich wie andere hydrophobe organische Verbindungen, bevorzugt an die hochkondensierten Domänen der Huminfraction im Boden sorbiert werden. Im Gegensatz dazu werden kurzkettige PFAS in größerem Ausmaß an Huminsäure und Fulvosäure gebunden (Pereira et al., 2017).

Neben anderen Faktoren hat, wie bereits erwähnt, auch der pH-Wert einen Einfluss auf die Sorption von PFAS. Sorptionsversuche mit den PFAS-Verbindungen PFDS, PFUnA und N-EtFOSAA wurden im pH-Bereich von 5,7 bis 7,5 durchgeführt und zeigten eine Abnahme der Sorption mit zunehmendem pH-Wert. Der log-K_D-Wert nahm um 0,37 Einheiten ab, wenn der pH-Wert um 1 Einheit stieg. Es wurde festgestellt, dass die Verbindungen im untersuchten pH-Bereich fast ausschließlich deprotoniert vorlagen, da ihre pK_a-Werte (Dissoziationskonstanten) sehr niedrig sind. Die Dissoziation wurde jedoch als Ursache für den beobachteten Effekt ausgeschlossen (Higgins u. Luthy, 2006). Es wird vermutet, dass die Abnahme der Sorption mit dem sinkenden pH-Wert zusammenhängt. Dieser führt zu einer Verminderung der negativen Ladung und damit zu einer Verringerung der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden und den ebenfalls negativ geladenen PFAS.

Es ist jedoch zu beachten, dass mit der Änderung des pH-Wertes auch andere Parameter als nur die Oberflächenladung des organischen Kohlenstoffs beeinflusst werden. Beispielsweise nahm die Ca^{2+} -Konzentration von 22 mM bei pH 5,9 durch Sorption an den Boden auf 1,1 mM bei pH 7,5 ab. Daher wird vermutet, dass der pH-Wert möglicherweise nur einen indirekten Einfluss auf die Sorptionsstärke hat, da auch andere Faktoren durch die pH-Änderung beeinflusst werden. Einwertige Kationen wie Na^+ zeigten keinen Effekt auf die Sorption (Higgins u. Luthy, 2006).

Zusammenfassend ist die Sorption von PFAS ein komplexer Prozess, der durch mehrere Faktoren beeinflusst wird, einschließlich der Eigenschaften der PFAS-Moleküle, des organischen Kohlenstoffgehalts, des pH-Werts, des Tongehalts und des Vorhandenseins anderer Begleitschadstoffe im Boden oder Sediment. Dies macht eine allgemeine Vorhersage des Sorptionsverhaltens von PFAS sehr schwierig (Held, Reinhard, 2020).

3.3 Grundlagen zur Analytik der PFAS

Es wird bei der Analytik der PFAS grundlegend zwischen der Einzelstoff- und Summenparameteranalytik unterschieden. Hierbei sind Einzelstoffparameter Analysewerte, welche die Einzelkonzentrationen von verschiedenen Inhaltsstoffen einer Probe darstellen. Im Gegensatz dazu werden Summenparameter als Analysewerte bezeichnet, welche Einzelstoffkonzentrationen von verschiedenen Inhaltsstoffen einer Probe als summarischen Wert darstellen. Die Summe der Einzelstoffe, mit der zu analysierenden Eigenschaft, soll dabei quantitativ erfasst werden. Summenparameter weisen zusätzlich die Möglichkeit auf, in Fällen, wo es nicht möglich oder sinnvoll ist, Inhaltsstoffe einzeln zu erfassen, mithilfe einer Leitsubstanz, alle neben der Leitsubstanz erfassten Stoffe als Gesamtheit anzugeben. Diese erfasste Gesamtheit kann in fünf verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Gruppe 1 beschreibt dabei alle abtrennbaren Stoffe, Gruppe 2 alle Stoffe mit dem gleichen chemischen Element, welches in eine messbare Form überführt werden muss, Gruppe 3 Stoffe, welche mit einer vorgegebenen Reagenz die gleiche Reaktion eingehen, Gruppe 4 Stoffe, die die gleiche Wirkung, wie elektrische Leitfähigkeit, ausüben und Gruppe 5 Stoffe, die eine

gleiche, einschränkende Wirkung auf Wasserorganismen besitzen (Engelmeier, 2019).

Fluorverbindungen können schwer zu detektieren sein, weil Fluor ein sehr reaktives Element ist und oft in sehr geringen Mengen vorkommt. Fluor hat eine hohe Elektronegativität, was bedeutet, dass es bevorzugt Elektronen aufnimmt und dadurch stabile Verbindungen bildet. Dies führt dazu, dass Fluor in der Natur normalerweise in Form von organischen Fluorverbindungen, wie den PFAS, vorkommt, anstatt in reiner Form. Darüber hinaus können Fluorverbindungen in der Umwelt schnell verdünnt und verweht werden, insbesondere wenn sie in Luft freigesetzt werden. Aufgrund ihrer geringen Konzentration und ihrer Eigenschaften können spezielle Methoden und Technologien erforderlich sein, um Fluorverbindungen zu detektieren. Dazu gehören beispielsweise Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS), Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), Flammenionisationsdetektion (FID), Ionenmobilitäts-Spektrometrie (IMS) und Fluoreszenzspektrometrie. Die Detektion von Fluorverbindungen mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Atomemissionsspektroskopie (AES) oder elektrochemischer Analytik mittels Sensoren ist aus verschiedenen Gründen eher ungeeignet. Eines der Hauptprobleme bei der Verwendung von AAS oder AES für die Detektion von Fluorverbindungen ist die niedrige Empfindlichkeit dieser Methoden für Fluor. Fluor hat keine signifikante Absorptionslinie im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, was bedeutet, dass es schwierig ist, Fluorverbindungen mit AAS oder AES zu detektieren. Es gibt einige Ansätze, um Fluorverbindungen durch chemische Derivatisierung für AAS oder AES nachweisbar zu machen. Aber diese Techniken sind nicht sehr zuverlässig und erfordern oft komplexe Probenbehandlungen. In der elektrochemischen Analytik kann Fluor in der Regel nur in Form von Fluoridionen detektiert werden, da Fluor in der Regel sehr stark mit anderen Elementen gebunden ist. Die Herausforderung hierbei ist die hohe Reaktivität von Fluoridionen. Sie können in der Regel leicht mit anderen Ionen im Probengefäß reagieren und so zu unerwünschten Signalen führen. Im Allgemeinen kann es schwierig sein, genaue und zuverlässige Ergebnisse zu erzielen. Für die Detektion von

Fluorverbindungen werden häufiger spezialisierte Techniken, wie die Ionenchromatographie oder die Fluoreszenzspektrometrie eingesetzt, da diese Methoden auf Fluorverbindungen spezialisiert sind und eine höhere Empfindlichkeit aufweisen (Kurreck et. al., 2021).

Aufgrund der Vielzahl an bereits bekannten PFAS eignen sich dahingehend zur Analyse dieser vor allem Summenparameter. Einzelnachweismethoden für PFAS existieren, wie bereits festgestellt, zurzeit noch nicht umfassend, da sie nicht alle PFAS abdecken und identifizieren können. Momentan ist die häufigste Einzelstoffanalytik für PFAS in wässrigen Matrices die der Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (LC-MS/MS). Durch die Kopplung von Flüssigkeitschromatografie (LC) und Massenspektrometrie (MS) ergibt sich ein entscheidender Vorteil, da eine sehr effiziente Trennung und Aufkonzentrierung der einzelnen Substanzen sowie die Abtrennung von störenden Komponenten, wie Salzen, Harnstoff, Reduktionsmitteln und Puffersubstanzen ermöglicht wird (Kurreck et. al., 2021). Daher erlaubt die LC-MS/MS-Analytik eine selektive und sensitive Bestimmung einzelner PFAS im Bereich von wenigen ng/l. Jedoch erfasst das Verfahren nur eine begrenzte Anzahl bekannter PFAS-Verbindungen, wodurch die zusätzliche Verwendung von Summenparametern sinnvoll wird (von Abercron, 2020).

Die zwei bekanntesten Summenparameter in der PFAS-Analytik stellen das adsorbierbare organisch gebundene Fluor (AOF) und das extrahierbare organisch gebundene Fluor (EOF) dar. Neben der Einzelstoffanalytik mittels LC-MS/MS, welche individuelle PFAS (in ng/l oder µg/l) bestimmen kann, bildet die AOF-Analytik die Gesamtheit des organischen Fluors (in µg/l) in einer wässrigen Probe ab. Die AOF-Analytik soll daher ergänzend zur Einzelstoffanalytik eingesetzt werden. Ein Vergleich der Werte der AOF-Analytik und der in der Einzelstoffanalytik festgestellten, individuellen PFAS, kann auf organische Fluorverbindungen hindeuten, welche mit der Einzelstoffanalytik nicht erfasst werden würden. Dadurch ist eine genauere und umfassendere Detektion der PFAS in einer Probe möglich. Ein Beispiel für ein Verfahren der AOF-Analytik ist die Combustion-Ionenchromatographie (CIC-Analyse). Hierbei ist ein Hochtemperaturverbrennungsofen mit Absorptionsmodul mit einem

Ionenchromatographen gekoppelt. Durch kontrollierte Verbrennung der Probe und anschließender Bestimmung der gebildeten anorganischen Ionen durch die Ionenchromatographie kann ein AOF-Wert ermittelt werden. Dafür werden zunächst die Probeninhaltsstoffe an Aktivkohle adsorbiert. Die Aktivkohle wird im Anschluss in ein Verbrennungsrohr befördert und bei ca. 1000 °C unter kontinuierlicher Zufuhr von Wasser (Hydropyrolyse) verbrannt. Die Verbrennungsgase werden anschließend in eine Absorptionslösung eingeleitet und dabei gebildetes Fluorid wird durch Ionenchromatografie bestimmt (von Abercron, 2020). In Abbildung 9 wird der Prozess der CIC-Analyse schematisch dargestellt. Neben der CIC-Analytik ist das AOF-Gesamtverfahren auch als entkoppeltes System in der Analytik weit verbreitet. Der Analysengang ist dabei der Selbe, wie bei der CIC-Analytik, jedoch ist der Ionenchromatograph nicht an das Absorptionsmodul des Verbrennungsofens gekoppelt, sondern steht separat, weshalb die Adsorptionslösung manuell zum Ionenchromatographen transportiert werden muss. Dies hat den Nachteil, dass das Gesamtverfahren weniger automatisiert ablaufen kann und durch den manuellen Schritt eine zusätzliche Fehlerquelle entstehen kann.

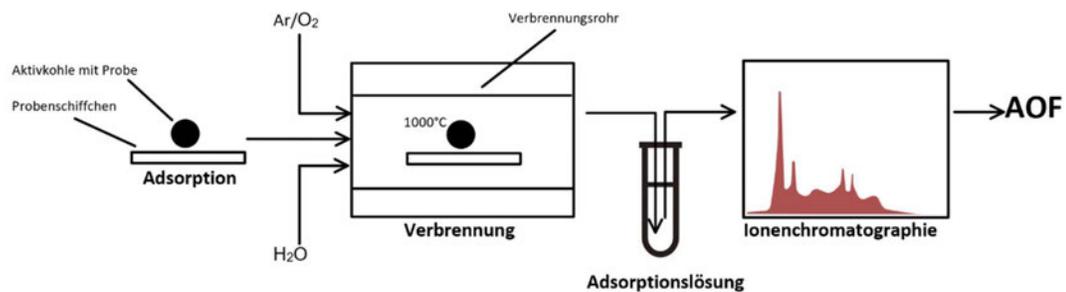


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Ablaufes der CIC-Analytik (modifiziert nach (von Abercron, 2020))

Ähnlich wie die AOF-Analytik bildet die EOF-Analytik die Gesamtheit des organischen Fluors (in µg/l) in einer Probe ab. Jedoch wird hierbei im Gegensatz zur AOF-Analytik, meist von Feststoffmatrizes, wie Bodenproben, ausgegangen. Aus diesen Feststoffproben werden zunächst durch verschiedene Extraktionsverfahren Eluate gewonnen, mit denen im Anschluss dann genauso verfahren werden kann, wie bei einer AOF-Analytik (Lange, 2016).

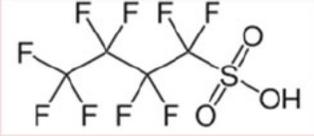
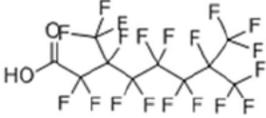
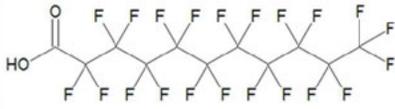
Bezüglich der AOF- und EOF-Analyseverfahren könnten einige Probleme auftreten, welche die Ergebnisse beeinflussen könnten. Zum Beispiel können Matrixeffekte auftreten, wenn in Proben Verbindungen enthalten sind, welche mit den Analysereagenzien reagieren, was zu falsch positiven oder falsch negativen Ergebnissen führen kann. Zudem könnten AOF und EOF nicht sensitiv genug sein, um alle in der Probe enthaltenen PFAS zu detektieren. Auch die Molekülgröße bzw. die Kettenlänge der einzelnen PFAS könnte einen bisher unbekanntem Einfluss auf die Spezifität und Sensitivität der Summenparameter haben, welchen es in Zukunft zu klären gilt.

4 Material und Methode

Als Grundlage für die Untersuchung des Einflusses der Molekülgröße von PFAS auf den Summenparameter AOF wurde das AOF-Gesamtverfahren nach DIN 38409-59: 2022-10 verwendet. Das AOF-Gesamtverfahren erfolgte mithilfe einer Verbrennungsapparatur und einem separaten Ionenchromatographen als entkoppeltes System. In Abweichung zu dieser Norm werden AOF-Proben mit Methanol stabilisiert, um Wechselwirkungen von Fluor mit Glasgefäßwänden zu vermeiden. Daher werden auch sämtliche Standards in Methanol gelöst, anstatt in Ethanol. Auf dieser Grundlage ergeben sich im Nachfolgenden aufgezeigte Materialien und Methoden.

Als zu untersuchende PFAS-Standards wurden verschiedene kurz- und langkettige PFAS als Grundlage ausgewählt. Die Auswahl dieser PFAS erfolgte in Abhängigkeit von der Kettenlänge der jeweiligen fluorierten Kohlenstoffkette, der molaren Masse der einzelnen Verbindungen, der Verzweigung der jeweiligen Struktur und der Verfügbarkeit. In Bezug auf die Kettenlänge der jeweiligen PFAS und der sich daraus ergebenden molaren Massen sollten innerhalb der ausgewählten PFAS möglichst große Unterschiede erreicht werden, um eine allgemeine Aussage zum Einfluss der Molekülgröße der PFAS auf den Summenparameter AOF ableiten zu können. Nach Abgleichen des Parameterumfangs der LC-MS Einzelstoffanalytik für PFAS und der in der EU-Richtlinie als „zu überwachen“ gekennzeichneten PFAS entschied man sich für folgende, in Tabelle 1 aufgelistete PFAS. Als Referenzstandard verwendete man analog zur DIN 38409-59: 2022-10 4-Fluorbenzoesäure.

Tabelle 1: Ausgewählte PFAS als Grundlage für PFAS-Standards

Name	Struktur	Molare Masse	CAS
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)		300,1 g/mol	375-73-5
Perfluor-3,7-Dimethyloctansäure (PF-3,7-DMOA)		514,1 g/mol	172155-07-6
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)		564,1 g/mol	2058-94-8

4.1 Geräte und Chemikalien

4.1.1 Geräte und Hilfsmittel

- Verbrennungsapparatur Fa. Analytik Jena multi X 2500 mit Multisamplereinheit und Absorptionsmodul
- Quarzschiffchen zur Verbrennung der Aktivkohleröhrchen
- Ionenchromatograph IC 930 Compact flex. Fa. Metrohm mit Autosampler (IC6)
- IC-Sampler-Röhrchen
- Anreicherungssysteme Fa. Weißbach GmbH
- Plastik-Einweg-Spritzen (Nennvolumen 50 ml)
- Duplexsäulen für Anreicherung an Aktivkohleröhrchen
- Messkolben, Messzylinder, Bechergläser
- Pipetten verschiedener Volumina
- Pinzette

4.1.2 Chemikalien

- AOF-Aktivkohleröhrchen der Fa. Analytik Jena für AOF
- Reinstwasser (Deionat.)
- Sauerstoff (Reinheit 5.0)
- Argon (Reinheit 4.6)
- Natriumnitrat, NaNO₃, p.a.

- Nitrat-Stammlösung zur AOF-Bestimmung: 17 g NaNO_3 mit Reinstwasser auf 100 ml auffüllen
- Nitrat-Waschlösung zur AOF-Bestimmung: 0,5 ml Nitrat-Stammlösung mit Reinstwasser auf 100 ml auffüllen
- IC-Eluent-Konzentrat 4, bestehend aus 0,36 mol/l Na_2CO_3 (38,156 g/l)
- AOF-Absorptionslösung: 1:100 verdünntes IC Eluent-Konzentrat 4 (z.B. 200 ml Kolben: 2 ml IC Eluent-Konzentrat 4 + 198 ml Reinstwasser)
- Natriumcarbonat, Na_2CO_3 , p.a.

Zu untersuchende Standards:

- *4-Fluorbenzoesäure (FBS) als Referenzstandard, $\text{C}_7\text{H}_5\text{FO}_2$, Reinheit 98 %:*
 - FBS-Stammlösung (200 mg/l): 150,46 mg FBS in Methanol lösen und auf 100 ml mit Methanol auffüllen
 - FBS-Standardlösung (20 mg/l): 1 ml der FBS-Stammlösung mit einer Vollpipette entnehmen und auf einen 10 ml Messkolben mit Methanol verdünnen
- *Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) als PFAS-Standard, $\text{C}_4\text{HF}_9\text{O}_3\text{S}$, Reinheit 98 %:*
 - PFBS-Stammlösung (400 mg/l): 71,61 mg PFBS in Methanol lösen und auf 100 ml mit Methanol auffüllen
 - PFBS-Standardlösung (20 mg/l): 1 ml der PFBS-Stammlösung mit einer Vollpipette entnehmen und auf einen 10 ml Messkolben mit Methanol verdünnen
- *Perfluor-3,7-dimethyloctansäure (PF-3,7-DMOA) als PFAS-Standard, $\text{C}_{10}\text{HF}_{19}\text{O}_2$, Reinheit 100%:*
 - PF-3,7-DMOA-Stammlösung (400 mg/l): 56,97 mg PF-3,7-DMOA in Methanol lösen und auf 100 ml mit Methanol auffüllen
 - PF-3,7-DMOA-Standardlösung (20 mg/l): 1 ml der PF-3,7-DMOA-Stammlösung mit einer Vollpipette entnehmen und auf einen 10 ml Messkolben mit Methanol verdünnen
- *Perfluor-n-undecansäure (PFUnA) als PFAS-Standard, $\text{C}_{11}\text{HF}_{21}\text{O}_2$, Reinheit 98 %:*
 - PFUnA-Stammlösung (400 mg/l): 57,69 mg PFUnA in Methanol lösen und auf 100 ml mit Methanol auffüllen
 - PFUnA-Standardlösung (20 mg/l): 1 ml der PFUnA-Stammlösung mit einer Vollpipette entnehmen und auf einen 10 ml Messkolben mit Methanol verdünnen

4.2 Methode und Analysengang

Die Methodik basiert auf der Adsorption der in der Wasserprobe gelösten organischen Substanzen an Aktivkohle. Dabei wurden, an Stelle von Wasserproben, selbst hergestellte PFAS-Standardlösungen und eine 4-Fluorbenzoesäure-Standardlösung als Referenzstandard verwendet. Die beladene Aktivkohle wurde in einem befeuchteten Sauerstoffstrom mittels Hydrolyse bei 1050 °C verbrannt. Das dabei entstandene Gas wurde in eine Absorptionslösung geleitet. Die, bei der Verbrennung entstandenen, Halogenwasserstoffe wurden in wässriger Phase absorbiert und anschließend ionenchromatographisch bestimmt. Die ionenchromatographische Trennung erfolgte an einem Anionenaustauscharz als stationäre Phase. Der Nachweis erfolgte im Anschluss mittels Leitfähigkeitsdetektion.

Im Folgenden werden die Schritte des Analysengangs genauer beschrieben.

4.2.1 Herstellung der zu untersuchenden Standardlösungen

Für die Herstellung eines Referenzstandards wurde sich an der DIN 38409-59: 2022-10 orientiert. Daher wurde für dessen Herstellung 4-Fluorbenzoesäure (FBS) genutzt und zunächst eine FBS-Stammlösung hergestellt. Um bei der FBS-Stammlösung eine, zur DIN 38409-59: 2022-10 analoge, AOF-Konzentration von 200 mg/l zu erreichen, wurden hierfür 150,46 mg der FBS abgewogen, in einem 100 ml Messkolben in 50 ml Methanol gelöst und anschließend auf 100 ml mit Methanol aufgefüllt. Im Anschluss wurde aus der FBS-Stammlösung eine FBS-Standardlösung hergestellt, welche zukünftig bei den Versuchen als Referenzstandard diente. Hierzu wurde für eine FBS-Standardlösung mit einer gewünschten AOF-Konzentration von 20 mg/l mithilfe einer Vollpipette 5 ml der FBS-Stammlösung in einen 50 ml Messkolben überführt und mit Methanol bis zur 50 ml Marke aufgefüllt.

Als Grundlage für die Herstellung der PFAS-Standards wurden die in Tabelle 2 dargestellten PFAS-Verbindungen genutzt. Wie bei der Herstellung des Referenzstandards sollte je PFAS-Verbindung eine Stammlösung und infolge dessen eine Standardlösung hergestellt werden. Anders als bei dem Referenzstandard wurde sich bei den PFAS-Standards für eine gewünschte

AOF-Konzentration von 400 mg/l bei den jeweiligen PFAS-Stammlösungen entschieden, um fehlerhafte Einwaagen von sehr geringen Mengen der PFAS zu vermeiden und genauere, größere Mengen der PFAS einwiegen zu können. Analog zum Referenzstandard wurde sich für eine AOF-Konzentration von 20 mg/l bei den jeweiligen PFAS-Standardlösungen entschieden. In diesem Zusammenhang wurde zunächst der Fluorgehalt der PFAS bestimmt, um nachfolgend die Einwaagen in mg für die Stammlösungen berechnen zu können. Die Berechnung des Fluorgehalts der PFAS erfolgte nach folgender Formel:

$$\frac{(\text{Fluoratome PFAS} * \text{Molare Masse Fluor}) * \text{Menge PFAS in g}}{\text{Molare Masse PFAS}} = \text{Fluorgehalt PFAS in g} \quad (1)$$

In Tabelle 2 kann man die Einwaagen der jeweiligen PFAS-Verbindungen für die Stammlösungen nachvollziehen. Darauf folgende Herstellungsschritte von PFAS-Stammlösungen und PFAS-Standardlösungen sind analog zu denen des Referenzstandards.

Tabelle 2: Einwaage der PFAS für Stammlösungen

PFAS-Verbindung	Einwaage in mg für 400 mg/l Stammlösung
Perfluorbutansulfonsäure	71,610
Perfluor-3,7-Dimethyloctansäure	56,968
Perfluor-n-undecansäure	57,688

4.2.2 Anreicherung der zu untersuchenden Standards an Aktivkohle

Arbeitstäglich wurden zwei Blindwerte, ein Anfangsstandard und ein Endstandard angereichert. Für die Anreicherung der Blindwerte wurden jeweils 100 ml Reinstwasser mit 0,5 ml Nitrat-Stammlösung versetzt. Bei der Anreicherung von Anfangs- und Endstandard verwendete man 50 µl der FBS-Standardlösung (AOF-Konzentration 20 mg/l) in 100 ml Reinstwasser und versetzte dies mit 0,5 ml Nitrat-Stammlösung. Für die Adsorption der Blindwerte, des Anfangsstandards und des Endstandards an der Aktivkohle wurden zunächst Aktivkohleröhrchen in Duplexsäulen eingesetzt. Im Anschluss wurde das Volumen von den Blindwerten, Anfangsstandard und Endstandard (geteilt in je

2x 50 ml, in Einwegspritzen) mittels Anreicherungssystem mit 3 ml/min über die nach den Einwegspritzen geschalteten, mit Aktivkohleröhrchen bestückten Duplexsäulen gedrückt. Das Anreicherungssystem ist in Abbildung 10 zu sehen.



Abbildung 10: Anreicherungssystem bestückt mit Einwegspritzen und Duplexsäulen

Bezüglich der Anreicherung der verschiedenen PFAS-Standards wurden jeweils verschiedene Volumina der jeweiligen PFAS-Standardlösung verwendet. Diese wurden mit 0,5 ml Nitrat-Stammlösung und Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt und analog zu den Blindwerten, Anfangs- und Endstandards angereichert. Des Weiteren wurde eine PFAS-Kombinationslösung aus allen drei PFAS-Standards hergestellt, indem aus den PFAS-Standards je zu gleichen Anteilen verschiedene Volumina (siehe Anhang 1) entnommen und mit 0,5 ml Nitrat-Stammlösung und Reinstwasser auf 100 ml aufgefüllt wurden. Nach der Herstellung der PFAS-Kombinationslösung wurde von jedem Konzentrationsschritt eine Probe entnommen und für eine Gegenmessung/Kontrollmessung mittels LC-MS vorbereitet, welche im Rahmen der ergänzenden Analytik von der EUROFINS Institut Jäger GmbH in Tübingen analysiert wurde. Die Gegenmessung wurde veranlasst, um die Fluorid-Sollkonzentration in den PFAS-Kombinationslösungen sicherzustellen.

Die genutzten, verschiedenen Volumina der jeweiligen PFAS-Standardlösungen bzw. die Fluorid-Konzentrationsschritte, in welchen angereichert wurde, sind in Anhang 1 zu finden. Es wurde sich dafür entschieden, jeden

Konzentrations-schritt doppelt zu bestimmen, um die Ergebnisse aussagekräftiger zu machen und im Nachhinein verifizieren zu können. Am Ende der Anreicherung wurden die Aktivkohleröhrchen jedes Standards gewaschen, indem 25 ml der Nitrat-Waschlösung zur AOF-Bestimmung mittels Anreicherungssystem mit 3 ml/min über die jeweiligen Duplexsäulen geschaltet wurden. Die Waschlösungen wurden mit Bechergläsern aufgefangen, deren Volumina bestimmt und ebenfalls für die ergänzende Analytik durch LC-MS vorbereitet.

4.2.3 Verbrennung der zu untersuchenden Standards mittels multi X 2500 (Analytik Jena)

Das verwendete Gerät zur Verbrennung der Aktivkohle, das multi X 2500 mit ABD-Probensamplers von Analytik Jena (Abbildung 11), wurde zunächst nach Vorgaben des Herstellers in Betrieb genommen. In diesem Zusammenhang wurde das Gerät auf ca. 1050 °C hochgeheizt und der Gasfluss aktiviert. Zudem wurde arbeitstäglich das Volumen des Wassers der Gaswaschflasche zur Befeuchtung des Gasstroms kontrolliert, um eine optimale Hydropyrolyse zu ermöglichen. Die zu verwendenden Quarzschiffchen wurden vor der Benutzung über Nacht mittels multi X 2500 ausgeglüht.

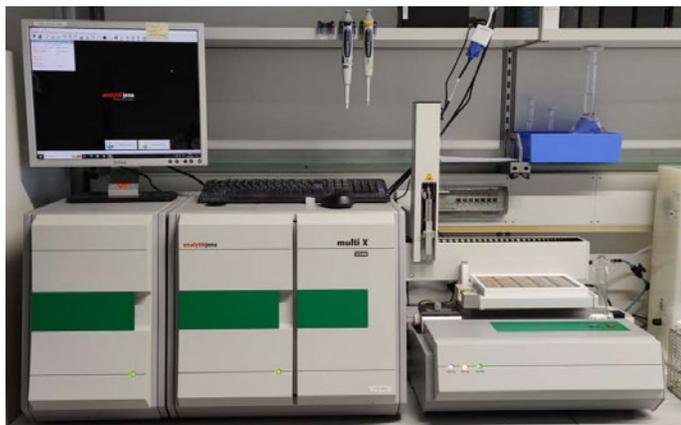


Abbildung 11: Analytik Jena multi X 2500 mit ABD-Probensamplers

Für die Verbrennung der Aktivkohleröhrchen wurden diese aus den, zuvor für die Anreicherung genutzten, Duplexsäulen entfernt. Die dabei an den Aktivkohleröhrchen außen anhaftende Feuchtigkeit wurde mit blindwertneutralem Zellstoff abgetupft und die Aktivkohleröhrchen auf die

vorgesehenen Quarzschiffchen des ABD-Probensamplers platziert (siehe Abbildung 12).



Abbildung 12: Quarzschiffchen auf dem ABD-Probensampler

Anschließend wurden etwa 8 ml der zuvor vorbereiteten AOF-Absorptionslösung (siehe 4.1.2) in das Absorptionsgefäß des Absorptionsmoduls gefüllt und mit dem Ofenrohr der Verbrennungseinheit verbunden. Daraufhin wurde das Verbrennungsprogramm am multi X 2500 „AOX-AOF (4) für Duplex“ gestartet. Die Parameter des genutzten Verbrennungsprogramms sind in Tabelle 3 nachzuvollziehen. Dabei war zu beachten, dass immer nur eine Verbrennung gestartet werden konnte und beide Aktivkohleröhrchen einer Duplexsäule gemeinsam in eine Absorptionslösung geleitet wurden.

Tabelle 3: Parameter des verwendeten Verbrennungsprogramms "AOX-AOF (4) für Duplex"

Modul/Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1050 °C
Verbrennungsgas Flussraten:	
O ₂	100 ml/min
Ar	100 ml/min
Quarzschiif-Vorschubgeschwindigkeit	20 mm/min
Verbrennungszeit	600 s
Absorptionslösung	ca. 8 ml
Endvolumen der Absorptionslösung für IC	10 ml

Nach der erfolgreichen Verbrennung wurde die Absorptionslösung in einen 10 ml Messzylinder überführt und auf das exakte Volumen von 10 ml mit AOF-Absorptionslösung aufgefüllt. Als letzten Schritt der Verbrennung wurden die 10 ml der Absorptionslösung des Messzylinders in ein 13 ml IC-Röhrchen mit Stopfen überführt.

4.2.4 Analyse der Verbrennungsprodukte mittels Ionenchromatographie

Der Nachweis von Fluorid erfolgte mit dem Ionenchromatographen IC 930 Compact flex. der Firma Metrohm. Die in Tabelle 4 erkennbaren Einstellungen erlauben eine Trennung der Zielanalyten mit Retentionszeiten 6,63 min für Fluorid, 7,46 min für Acetat und 8,21 min für Formiat. Die Gesamtlaufzeit betrug 27 min je Probe.

Tabelle 4: Einstellung des Ionenchromatographie (IC)-Systems

Modul/Parameter	Einstellungen
Eluent	IC-Eluent-Konzentrat 4, bestehend aus 0,36 mol/l Na_2CO_3 (38,156 g/l)
Flussrate	0,7 ml/min
Vor-/Trennsäule	<ul style="list-style-type: none"> • Metrohm Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 • Metrohm Metrosep A Supp 7 250/4.0
Injektionsvolumen	20 μl
Temperatur der Säule	40 °C
Suppressor	Chemische Suppression: Reinstwasser, Schwefelsäure, Oxalat
Detektor	Methode FAF-Leitfähigkeit: Fluorid, Acetat, Formiat (FAF)

Bei der Analyse der Verbrennungsprodukte wurde sich an den AOF-Bestimmungsgrenzen von 0,003 mg/l und 0,001 mg/l für Premiumbestimmungen orientiert.

4.2.5 Berechnung der Ergebnisse

Die ermittelten Fluoridgehalte wurden unter Berücksichtigung des angereicherten Volumens der Einzelproben, des Absorptionsvolumens, des Blindwertes und der Verdünnung am IC in den Gehalt an AOF in mg/l umgerechnet.

Die Berechnung erfolgte nach folgender Formel:

$$AOF \left(\frac{mg}{l} \right) = a \left(\frac{mg}{l} \right) * \frac{b (ml)}{c (ml)} \quad (2)$$

$AOF \left(\frac{mg}{l} \right)$ – Gehalt an AOF in mg/l

a – Messwert IC in mg/l

b – Absorptionsvolumen in ml (hier 10 ml)

c – Probenvolumen zur Anreicherung (100 ml)

4.3 Ergänzende Analytik

Die zu untersuchenden Stamm- und Standardlösungen, sowie die Waschlösungen nach der Anreicherung der Standards an den Aktivkohleröhrchen, wurden über das AOF-Gesamtverfahren hinaus mit der PFAS-Einzelstoffanalytik, in Zusammenarbeit mit einem anderen Laboratorium der Eurofins-Gruppe, untersucht. Bereits nach der Herstellung jeder Stamm- und Standardlösung wurde die genaue Fluorid-Konzentration in jeder selbst hergestellten Lösung im Rahmen einer Voruntersuchung mittels LC-MS durch die EUROFINS Institut Jäger GmbH in Tübingen bestimmt, um die Herstellung der Stamm- und Standardlösungen bzw. das Erreichen der Fluorid-Sollkonzentration zu überprüfen. Der Referenzstandard mit FBS wurde nach der Herstellung nicht zur Kontrolle untersucht, da FBS nicht im Parameterumfang der LC-MS in Tübingen enthalten war. Außerdem wird FBS auch im Regelbetrieb des AOF-Gesamtverfahrens genutzt und daher konnte direkt von dem Erreichen der Fluorid-Sollkonzentration von 400 mg/l bei Stamm- und 20 mg/l bei Standardlösung ausgegangen werden.

Da die PFAS-Kombinationslösungen durch anteiliges Vermischen der einzelnen PFAS-Standards hergestellt wurden und nicht absehbar war, ob dadurch die Fluorid-Sollkonzentration gleichermaßen erreicht werden kann, wie bei der Einzelverwendung der Standards, wurde vor der Anreicherung der PFAS-Kombinationslösungen jeweils eine Probe genommen und ebenfalls durch LC-MS der EUROFINS Institut Jäger GmbH zur Kontrolle gegengemessen. Die

Untersuchung der Waschlösungen nach der Anreicherung der Standards an den Aktivkohleröhrchen erfolgte ebenfalls durch die EUROFINS Institut Jäger GmbH in Tübingen mittels LC-MS, um im Folgenden die Sättigungs-/Durchbruchkurven der spezifischen PFAS-Einzelsubstanzen bei der verwendeten Aktivkohle ermitteln zu können, welche die Grenzen der verwendeten Aktivkohleröhrchen bzw. des AOF-Gesamtverfahrens in Bezug auf PFAS aufzeigen sollen.

5 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Aufgrund der Übersichtlichkeit werden die Daten in gekürzten Tabellen zusammengefasst. Die vollständigen Tabellen der Ergebnisse befinden sich im Anhang 2.

5.1 Vergleichsuntersuchung der hergestellten Stamm- und Standardlösungen

Zur Kontrolle der Sollkonzentration der hergestellten Stamm- und Standardlösungen wurden Vergleichsuntersuchungen durchgeführt. Diese wurden mittels LC-MS durch die EUROFINS Institut Jäger GmbH in Tübingen realisiert. In den Tabellen 5/6 sind die Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen der Stamm- und Standardlösungen der jeweiligen PFAS-Verbindung ersichtlich. Die Werte der Voruntersuchung dienen als Kontrolle der Herstellung der PFAS-Stammlösungen sowie PFAS-Standards und sind daher ein wichtiger Anhaltspunkt für die spätere Diskussion der Ergebnisse. Die Stamm- und Standardlösungen besitzen eine verhältnismäßig hohe PFAS- bzw. Fluoridkonzentration. Die LC-MS misst PFAS im $\mu\text{g/l}$ -Bereich. Aus diesem Grund mussten die Stamm- und Standardlösungen sehr stark verdünnt werden, was wiederum mit einer relativ hohen Messunsicherheit einhergeht. Nachfolgende Werte sind daher vorzugsweise als Kontrollwerte und nicht als absolute Werte anzusehen. Stamm- und Standardlösungen wurden bei einer Fluoridkonzentration von 400 mg/l um den Faktor 400.000 verdünnt. Bei einer Fluoridkonzentration von 20 mg/l wurde ein Verdünnungsfaktor von 20.000 gewählt. Ausgehend von der durchschnittlichen Abweichung von der Fluorid-Sollkonzentration kann die relative Messunsicherheit der verwendeten LC-MS durch zum Beispiel Verdünnungsfehler genauer abgeschätzt werden.

Tabelle 5: Wiederfindungsrate (WFR) von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Stammlösungen mittels LC-MS

Stammlösung	Konzentration Fluorid in mg/l	WFR von Fluorid/Abweichung von 400 mg/l Fluorid Sollkonzentration
PFUnA	460	132 %
PFBS	440	110 %
PF-3,7-DMOA_1	210	52 %
PF-3,7-DMOA_2	363	90 %
Durchschnittliche Abweichung in %:		25,00 %

Tabelle 6: Wiederfindungsrate (WFR) von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Standardlösungen mittels LC-MS

Standardlösung	Konzentration Fluorid in mg/l	WFR von Fluorid/Abweichung von 20 mg/l Fluorid-Sollkonzentration
PFUnA_1	31	155 %
PFUnA_2	23	115 %
PFBS_1	37	185 %
PFBS_2	20	100 %
PF-3,7-DMOA_1	23	115 %
PF-3,7-DMOA_2	17	85 %
Durchschnittliche Abweichung in %:		30,83 %

5.2 Vergleichsuntersuchung der hergestellten PFAS-Kombinationslösungen

In den Tabellen 7/8 sind die Ergebnisse der LC-MS Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 und 2 dargestellt. Dazu wurde das Fluorid anteilig für jede PFAS in der Kombinationslösung bestimmt und die Wiederfindung von Fluorid abgeleitet, um die Fluorid-Soll-Konzentration der PFAS-Kombinationslösungen zu prüfen. Dies kann zudem grafisch in Abbildung 13 und 14 nachvollzogen werden. Die PFAS-Kombinationslösungen wurden zur LC-MS-Analyse um den Faktor 100 verdünnt. Dies sorgt für eine hohe Messunsicherheit und die Werte sind daher nur als Kontrollwerte zu betrachten. Auffällig ist hierbei die generell schlechte Wiederfindung von Fluorid von ca. 50 %, welche sich aus der Summe der jeweils anteilig bestimmten Fluorid-Werte der einzelnen PFAS-Verbindungen in der PFAS-Kombinationslösung ergibt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 mittels LC-MS

Fluorid-Soll in mg/l	Fluorid anteilig von PFBS in mg/l	Fluorid anteilig von PF-3,7- DMOA in mg/l	Fluorid anteilig von PFUnA in mg/l	Summe Fluorid in mg/l	Wiederfindung Fluorid in %
0,2	0,0400	0,0256	0,0376	0,1032	51,60
0,2	0,0377	0,0247	0,0269	0,0893	44,64
0,3	0,0518	0,0415	0,0570	0,1502	50,07
0,3	0,0602	0,0282	0,0462	0,1346	44,87
0,5	0,0892	0,0836	0,0940	0,2668	53,37
0,5	0,0943	0,0652	0,1090	0,2684	53,68
1,0	0,1751	0,1546	0,1756	0,5053	50,53
1,0	0,1700	0,1416	0,1809	0,4925	49,25

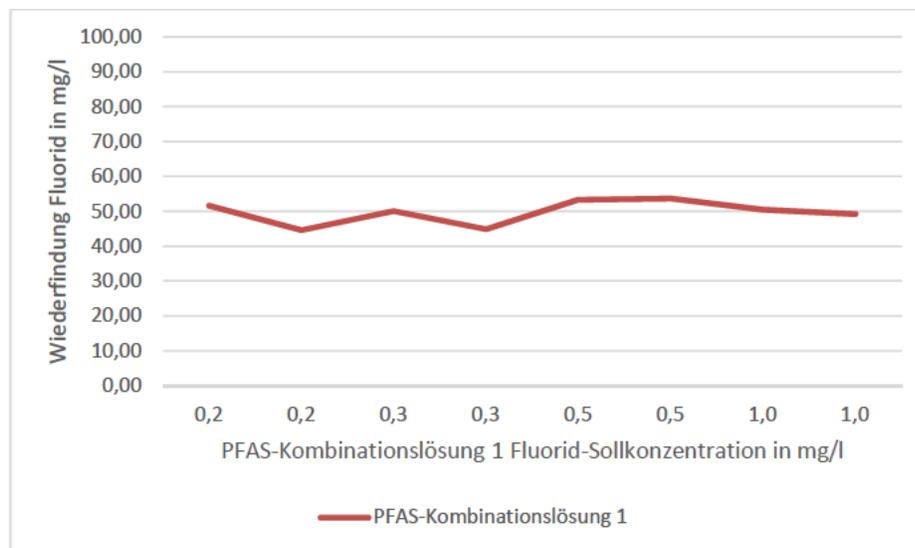


Abbildung 13: Grafische Darstellung der Wiederfindung von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1

Tabelle 8: Ergebnisse der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2 mittels LC-MS

Fluorid-Soll in mg/l	Fluorid anteilig von PFBS in mg/l	Fluorid anteilig von PF-3,7- DMOA in mg/l	Fluorid anteilig von PFUnA in mg/l	Summe Fluorid in mg/l	Wiederfindung Fluorid in %
0,025	0,0047	0,0014	0,0000	0,0061	24,54
0,025	0,0054	0,0011	0,0000	0,0065	25,96
0,050	0,0116	0,0034	0,0005	0,0154	30,86
0,050	0,0026	0,0000	0,0004	0,0030	5,90
0,075	0,0132	0,0044	0,0015	0,0190	25,37
0,075	0,0097	0,0046	0,0018	0,0161	21,52
0,100	0,0185	0,0054	0,0016	0,0256	25,56
0,100	0,0114	0,0027	0,0022	0,0163	16,28

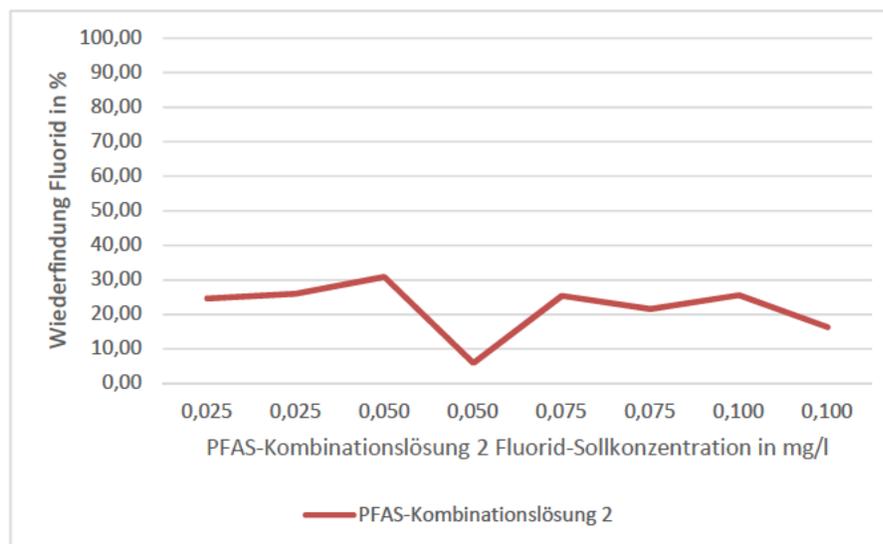


Abbildung 14: Grafische Darstellung der Wiederfindung von Fluorid in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2

Aufgrund der niedrigen Wiederfindung von Fluorid wurde zusätzlich die Wiederfindung jeder einzelnen PFAS in PFAS-Kombinationslösung 1 und 2 bestimmt, um eine genauere Aussage zum Erreichen der Ausgangskonzentration treffen zu können. Dies ist in Tabelle 9 und 10 nachzuvollziehen.

Tabelle 9: Wiederfindung der PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1

PFAS-Kombinationslösung 1 Fluorid-Soll in mg/l	Wiederfindung PFBS in %	Wiederfindung PFUnA in %	Wiederfindung PF- 3,7-DMOA in %
0,2	59,94	56,47	38,39
0,2	56,58	40,37	36,98
0,3	51,77	56,99	41,46
0,3	60,20	46,18	28,24
0,5	53,52	56,41	50,18
0,5	56,56	65,39	39,10
1,0	52,53	52,68	46,38
1,0	50,99	54,27	42,49

Tabelle 10: Wiederfindung der PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2

PFAS-Kombinationslösung 2 Fluorid-Soll in mg/l	Wiederfindung PFBS in %	Wiederfindung PFUnA in %	Wiederfindung PF- 3,7-DMOA in %
0,0250	56,46	0,00	17,16
0,0250	64,44	0,00	13,44
0,0500	69,63	2,77	20,18
0,0500	15,47	2,24	0,00
0,0750	52,60	6,05	17,45
0,0750	38,72	7,29	18,53
0,1000	55,60	4,84	16,24
0,1000	34,10	6,63	8,10

5.3 PFAS im AOF-Gesamtverfahren

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchung der PFAS-Standards und PFAS-Kombinationslösungen im AOF-Gesamtverfahren dargestellt.

5.3.1 FBS als Referenzstandard

In Tabelle 11 ist die Wiederfindung der FBS als arbeitstäglich genutzter Referenzstandard im AOF-Gesamtverfahren dargestellt.

Tabelle 11: Wiederfindung der FBS im AOF-Gesamtverfahren

Nr.	Probe	Soll-FBS Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung FBS in mg/l	WFR in %
1	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0108	0,0797	108,00
2	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0103	0,0760	103,00
3	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0103	0,0760	103,00
4	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0106	0,0782	106,00
5	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0101	0,0745	101,00
6	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0103	0,0760	103,00
7	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0091	0,0671	91,00
8	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0105	0,0774	105,00
9	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0095	0,0701	95,00
10	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0108	0,0797	108,00
11	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0095	0,0701	95,00
12	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0092	0,0679	92,00
13	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0101	0,0745	101,00
14	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0100	0,0738	100,00
15	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0101	0,0745	101,00
16	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0099	0,0730	99,00
17	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0105	0,0774	105,00
18	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0106	0,0782	106,00
19	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0106	0,0782	106,00
20	AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,0738	0,0107	0,0789	107,00

5.3.2 PFUnA als PFAS-Standard

Im Folgenden ist die Wiederfindung der PFUnA als erster PFUnA-Standard (PFUnA_1) im AOF-Gesamtverfahren abgebildet. Es wurde von einer Fluorid-Konzentration des Standards von 20 mg/l ausgegangen. Daher ergeben sich nachfolgende Soll-Werte für die erwarteten PFUnA-Konzentrationen. An diesen wurde sich zur Bestimmung der Wiederfindungsrate orientiert. Tabelle 12 zeigt

die Soll-Konzentration an PFUnA, das bestimmte AOF und die daraus abgeleiteten Wiederfindungsraten für PFUnA.

Tabelle 12: Wiederfindung der PFUnA_1 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PFUnA-Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	WFR in %
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,3511	0,4964	70,22
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,3535	0,4998	70,70
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2597	0,3672	86,57
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2503	0,3539	83,43
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2828	0,1809	0,2558	90,45
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2828	0,1812	0,2562	90,60
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1414	0,0824	0,1165	82,40
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1414	0,0815	0,1152	81,50
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0707	0,0350	0,0495	70,00
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0707	0,0320	0,0452	64,00

Es wurde auf Grundlage des Voruntersuchungsergebnisses der Fluorid-Konzentration von ca. 460 mg/l der PFUnA-Stammlösung zur Absicherung der Wiederfindung ein zweiter PFUnA-Standard (PFUnA_2) hergestellt. Dieser Standard wurde zur Validierung der Ergebnisse zweimal analysiert. In Tabelle 13/14 ist die Wiederfindung der PFUnA als zweiter PFUnA-Standard (PFUnA_2) im AOF-Gesamtverfahren dargestellt. Ausgehend von der Standardlösung PFUnA_2 mit einer Fluorid-Konzentration von 20 mg/l ergeben sich nachfolgende Soll-Werte für die erwarteten PFUnA-Konzentrationen, sowie die errechneten Wiederfindungsraten für PFUnA.

Tabelle 13: Wiederfindung der PFUnA_2 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PFUnA-Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	WFR in %
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,3651	0,5162	73,02
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,3574	0,5053	71,48
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2225	0,3146	74,17
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2222	0,3142	74,07
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2828	0,1338	0,1892	66,90
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2828	0,1391	0,1967	69,55
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1414	0,0691	0,0977	69,10
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1414	0,0685	0,0969	68,50
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0707	0,0288	0,0407	57,60
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0707	0,0280	0,0396	56,00

Tabelle 14: Wiederfindung der PFUnA_2 bei der zweiten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PFUnA-Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	WFR in %
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,3914	0,5534	78,28
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,3948	0,5582	78,96
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2414	0,3413	80,47
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2379	0,3364	79,30
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2828	0,1434	0,2028	71,70
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2828	0,1373	0,1941	68,65
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1414	0,0685	0,0969	68,50
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1414	0,0707	0,1000	70,70
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0707	0,0300	0,0424	60,00
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0707	0,0295	0,0417	59,00

Um die Wiederfindung der PFUnA im AOF-Gesamtverfahren weiter zu präzisieren, die bisherigen Ergebnisse zu validieren und den Durchbruchbereich der Aktivkohle weiterhin einzugrenzen wurde sich für eine weitere Untersuchung der PFUnA_2 in kleineren Konzentrationsschritten von 0,3 mg/l bis 0,7 mg/l Fluorid entschieden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 15 zu sehen.

Tabelle 15: Wiederfindung der PFUnA_2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten von 0,3 mg/l bis 0,7 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PFUnA-Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	WFR in %
AOF Std. PFUnA (0,7mg/l Fluorid)	0,9897	0,4984	0,7047	71,20
AOF Std. PFUnA (0,7mg/l Fluorid)	0,9897	0,4871	0,6887	69,59
AOF Std. PFUnA (0,6mg/l Fluorid)	0,8483	0,4181	0,5912	69,68
AOF Std. PFUnA (0,6mg/l Fluorid)	0,8483	0,3940	0,5571	65,67
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,4024	0,5690	80,48
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,7070	0,3881	0,5487	77,62
AOF Std. PFUnA (0,4mg/l Fluorid)	0,5656	0,3150	0,4454	78,75
AOF Std. PFUnA (0,4mg/l Fluorid)	0,5656	0,3060	0,4327	76,50
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2349	0,3321	78,30
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,4242	0,2433	0,3440	81,10

5.3.3 PFBS als PFAS-Standard

Im Folgenden ist die Wiederfindung der PFBS als erster PFBS-Standard (PFBS_1) im AOF-Gesamtverfahren zu erkennen. Es wurde von einer Fluorid-Konzentration des Standards von 20 mg/l ausgegangen. Daher ergeben sich nachfolgende Soll-Werte für die erwarteten PFBS-Konzentrationen. An diesen wurde sich zur Bestimmung der Wiederfindungsrate orientiert. Tabelle 16 zeigt die Soll-Konzentration an PFBS, das bestimmte AOF und die daraus abgeleiteten Wiederfindungsraten für PFBS.

Tabelle 16: Wiederfindung der PFBS_1 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PFBS Konzentration in mg/l	AOF mg/l	in Wiederfindung PFBS in mg/l	WFR in %
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,8776	0,6654	1,1679	133,08
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,8776	0,6542	1,1482	130,84
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,5265	0,3898	0,6842	129,93
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,5265	0,3886	0,6821	129,53
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,3510	0,2570	0,4511	128,50
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,3510	0,2615	0,4590	130,75
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,1755	0,1010	0,1773	101,00
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,1755	0,1304	0,2289	130,40
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,0878	0,0714	0,1253	142,80
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,0878	0,0701	0,1230	140,20

Es wurde auf Grundlage des Voruntersuchungsergebnisses der Fluorid-Konzentration von ca. 440 mg/l der PFBS-Stammlösung zur Absicherung der Wiederfindung ein zweiter PFBS-Standard (PFBS_2) hergestellt. Dieser Standard wurde zur Validierung der Ergebnisse zweimal analysiert. In Tabelle 17/18 ist die Wiederfindung der PFBS als zweiter PFBS-Standard (PFBS_2) im AOF-Gesamtverfahren zu erkennen. Ausgehend von der Standardlösung PFBS_2 mit einer Fluorid-Konzentration von 20 mg/l ergeben sich nachfolgende Soll-Werte für die erwarteten PFBS-Konzentrationen, sowie die errechneten Wiederfindungsraten für PFBS.

Tabelle 17: Wiederfindung der PFBS_2 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PFBS Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFBS in mg/l	WFR in %
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,8776	0,3463	0,6078	69,26
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,8776	0,3495	0,6134	69,90
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,5265	0,2031	0,3565	67,70
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,5265	0,2058	0,3612	68,60
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,3510	0,1373	0,2410	68,65
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,3510	0,1413	0,2480	70,65
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,1755	0,0744	0,1306	74,40
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,1755	0,0720	0,1264	72,00
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,0878	0,0366	0,0642	73,20
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,0878	0,0374	0,0656	74,80

Tabelle 18: Wiederfindung der PFBS_2 bei der zweiten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PFBS Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFBS in mg/l	WFR PFBS in %
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,8776	0,3666	0,6434	73,32
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,8776	0,3673	0,6447	73,46
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,5265	0,2126	0,3731	70,87
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,5265	0,2169	0,3807	72,30
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,3510	0,1442	0,2531	72,10
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,3510	0,1420	0,2492	71,00
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,1755	0,0822	0,1443	82,20
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,1755	0,0789	0,1385	78,90
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,0878	0,0422	0,0741	84,40
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,0878	0,0415	0,0728	83,00

Im Gegensatz zur PFUnA und PF-3,7-DMOA wurde in der Untersuchung der Waschlösungen der PFBS kein bemerkenswerter Durchbruch der Aktivkohle festgestellt, was in Abschnitt 5.4 nachvollzogen werden kann. Daher wurde sich bei der PFBS gegen eine Untersuchung kleinerer Fluorid-Konzentrationsstufen im AOF-Gesamtverfahren entschieden.

5.3.4 PF-3,7-DMOA als PFAS-Standard

In Tabelle 19 ist die Wiederfindung der PF-3,7-DMOA (PF-3,7-DMOA_1) in der ersten Analyse im AOF-Gesamtverfahren zu erkennen. Es wurde von einer Fluorid-Konzentration des Standards von 20 mg/l ausgegangen. Daher ergeben sich nachfolgende Soll-Werte für die erwarteten PF-3,7-DMOA-Konzentrationen, an denen sich zur Bestimmung der Wiederfindungsrate orientiert wurde. Die Fluorid-Konzentration der verwendeten PF-3,7-DMOA-Standardlösung in der Vergleichsuntersuchung kommt mit ca. 23 mg/l relativ nahe an den Soll-Wert für PFAS-Standards von 20 mg/l Fluorid heran. Daher wurde zunächst auf die Erstellung eines zweiten PF-3,7-DMOA-Standards verzichtet und die Analyse ein zweites Mal mit derselben PF-3,7-DMOA-Standardlösung (PF-3,7-DMOA_1) wiederholt (siehe Tabelle 20).

Tabelle 19: Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_1 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF-3,7-DMOA in mg/l	WFR PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,7018	0,9995	140,36
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,7061	1,0056	141,22
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,3853	0,5487	128,43
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,3817	0,5436	127,23
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,2848	0,2474	0,3523	123,70

AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,2848	0,2450	0,3489	122,50
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,1424	0,1210	0,1723	121,00
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,1424	0,1179	0,1679	117,90
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,0712	0,0546	0,0778	109,20
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,0712	0,0554	0,0789	110,80

Tabelle 20: Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_1 bei der zweiten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF-3,7-DMOA in mg/l	WFR PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,6415	0,9136	128,30
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,6248	0,8898	124,96
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,3664	0,5218	122,13
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,3707	0,5280	123,57
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,2848	0,2358	0,3358	117,90
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,2848	0,2499	0,3559	124,95
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,1424	0,1145	0,1631	114,50
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,1424	0,1123	0,1599	112,30
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,0712	0,0562	0,0800	112,40
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,0712	0,0579	0,0825	115,80

Bei diesen Untersuchungen wurden auffällig hohe Wiederfindungsraten von teilweise bis zu 141,22 % erzielt. Entsprechend wurde ein zweiter PF-3,7-DMOA-Standard (PF-3,7-DMOA_2) hergestellt, welcher ebenfalls im AOF-Gesamtverfahren untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 21 zu sehen. Auffällig hierbei sind die deutlich niedrigeren Wiederfindungsraten von bis zu 67,68 %.

Tabelle 21: Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 bei der ersten Analyse im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF-3,7-DMOA in mg/l	WFR PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,3384	0,4820	67,68
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,3318	0,4726	66,36
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,1941	0,2764	64,70
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,1939	0,2762	64,63
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,2848	0,1314	0,1871	65,70
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,2848	0,1296	0,1846	64,80
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,1424	0,0671	0,0956	67,10
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,1424	0,0634	0,0903	63,40
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,0712	0,0310	0,0442	62,00
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,0712	0,0305	0,0434	61,00

Um die Wiederfindung der PF-3,7-DMOA im AOF-Gesamtverfahren weiter zu präzisieren, die bisherigen Ergebnisse zu validieren und den Durchbruchbereich der Aktivkohle weiterhin einzugrenzen, wurde sich für eine weitere Untersuchung

der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten entschieden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 22 zu sehen.

Tabelle 22: Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten von 0,3 mg/l bis 0,7 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF-3,7-DMOA in mg/l	WFR PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,7mg/l Fluorid)	0,9969	0,4721	0,6724	67,44
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,7mg/l Fluorid)	0,9969	0,4731	0,6738	67,59
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,6mg/l Fluorid)	0,8545	0,3951	0,5627	65,85
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,6mg/l Fluorid)	0,8545	0,3871	0,5513	64,52
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,3481	0,4958	69,62
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,7121	0,3461	0,4929	69,22
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,4mg/l Fluorid)	0,5697	0,3001	0,4274	75,03
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,4mg/l Fluorid)	0,5697	0,2981	0,4246	74,53
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,2211	0,3149	73,70
AOF Std. PF-3,7-DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,4273	0,2161	0,3078	72,03

5.3.5 PFAS-Kombinationslösungen

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der ersten PFAS-Kombinationslösung (PFAS-Kombinationslösung 1) im AOF Gesamtverfahren dargestellt. Anders als bei den Untersuchungen der PFAS-Einzelstandards wird sich hierbei nicht auf die Wiederfindung der PFAS-Einzelsubstanzen bezogen, sondern auf die Fluorid-Wiederfindung. Bei einer Mischung aus mehreren PFAS-Einzelsubstanzen ist eine Einzelbetrachtung dieser PFAS-Einzelsubstanzen im AOF-

Gesamtverfahren nicht möglich, da das AOF ein Summenparameter ist. Für die Herstellung einer PFAS-Kombinationslösung wurden jeweils anteilig aus allen der drei bisherigen Standardlösungen (PFUnA_2, PFBS_2 und PF-3,7-DMOA_2) definierte Volumina entnommen. Die angestrebte Fluorid-Sollkonzentration ergab sich ausgehend von einer Fluorid-Konzentration der jeweiligen PFAS-Standards (PFUnA_2, PFBS_2 und PF-3,7-DMOA_2) von 20 mg/l.

Tabelle 23: Wiederfindung von Fluorid der PFAS-Kombinationslösung 1 im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,2 mg/l bis 1,0 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung Fluorid in %
PFAS-Kombinationslösung (1,0 mg/l Fluorid)	1,00	0,7339	73,39
PFAS-Kombinationslösung (1,0 mg/l Fluorid)	1,00	0,7324	73,24
PFAS-Kombinationslösung (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,3545	70,90
PFAS-Kombinationslösung (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,3464	69,28
PFAS-Kombinationslösung (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,2125	70,83
PFAS-Kombinationslösung (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,2123	70,77
PFAS-Kombinationslösung (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,1326	66,30
PFAS-Kombinationslösung (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,1320	66,00

Es wurde sich außerdem für eine weitere Untersuchung der PFAS-Kombinationslösung in kleineren Konzentrationsschritten entschieden. Hierzu wurden die jeweiligen Volumina der drei verwendeten PFAS-Standards zur Herstellung der neuen PFAS-Kombinationslösungen (PFAS-Kombinationslösung 2) angepasst (siehe Anhang 1). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 24 zu sehen.

Tabelle 24: Wiederfindung von Fluorid der PFAS-Kombinationslösung 2 in kleineren Fluorid-Konzentrationschritten von 0,025 mg/l bis 0,1 mg/l im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	AOF mg/l	in Wiederfindung Fluorid in %
PFAS- Kombinationslösung (0,1 mg/l Fluorid)	0,100	0,0730	73,00
PFAS- Kombinationslösung (0,1 mg/l Fluorid)	0,100	0,0727	72,70
PFAS- Kombinationslösung (0,075 mg/l Fluorid)	0,075	0,0528	70,40
PFAS- Kombinationslösung (0,075 mg/l Fluorid)	0,075	0,0510	68,00
PFAS- Kombinationslösung (0,05 mg/l Fluorid)	0,050	0,0351	70,20
PFAS- Kombinationslösung (0,05 mg/l Fluorid)	0,050	0,0356	71,20
PFAS- Kombinationslösung (0,025 mg/l Fluorid)	0,025	0,0168	67,20
PFAS- Kombinationslösung (0,025 mg/l Fluorid)	0,025	0,0162	64,80

5.4 PFAS-Einzelstoffanalytik der Waschlösungen

5.4.1 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PFUnA_2

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der LC-MS-Untersuchung der Waschlösung nach der Anreicherung der PFUnA_2 in verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Zudem wurde der detektierte Durchbruch mit der Wiederfindung der PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren (siehe Tabelle 13) verglichen und eine Abnahme der Wiederfindung der PFUnA durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt abgeschätzt. Bei einer Soll-Fluorid-Konzentration von ≥ 1 mg/l wurde kein AOF-Gesamtverfahren durchgeführt, da der IC nur bis zu dieser Grenze kalibriert ist. Anhand der Ergebnisse wird auffällig, dass bis zu einer Fluorid-Konzentration von 0,3 mg/l kein Durchbruch stattfindet. Erst bei 0,5 mg/l Fluorid kann ein Durchbruch von 0,009 mg/l PFUnA detektiert werden.

Tabelle 25: Abnahme der Wiederfindung von PFUnA bei Fluorid-Konzentrationen von 0,05 mg/l bis 10 mg/l im AOF-Gesamtverfahren durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt

Soll-Fluorid-Konzentration des Angereicherten PFUnA-Standards in mg/l im AOF	PFUnA in der Waschlösung	Summe von PFUnA Waschlösung und AOF in mg/l	Abnahme Wiederfindung durch Durchbruch in %
0,05	< 0,5 µg/l	0,0396	0,00
0,05	< 0,5 µg/l	0,0407	0,00
0,1	< 0,5 µg/l	0,0969	0,00
0,1	< 0,5 µg/l	0,0977	0,00
0,2	< 0,5 µg/l	0,1967	0,00
0,2	< 0,5 µg/l	0,1892	0,00
0,3	< 0,5 µg/l	0,3142	0,00
0,3	< 0,5 µg/l	0,3146	0,00
0,5	0,009 mg/l	0,5252	1,27
0,5	0,009 mg/l	0,5143	1,27
1	0,036 mg/l	-	-
1	0,037 mg/l	-	-
2	0,055 mg/l	-	-
2	0,060 mg/l	-	-
5	0,140 mg/l	-	-
5	0,110 mg/l	-	-
10	0,330 mg/l	-	-
10	0,310 mg/l	-	-

In Abbildung 15 ist die Sättigung bzw. der Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFUnA_2 abgebildet.

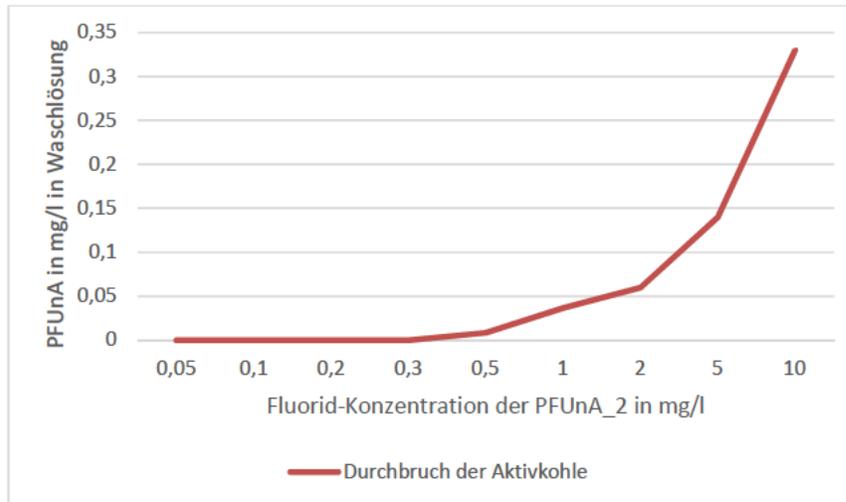


Abbildung 15: Sättigungs-/Durchbruchkurve der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFUnA_2

5.4.2 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PFBS_2

Bei der PFUnA_2 wurde ein Durchbruch der Aktivkohle detektiert. Daher wurden PFBS und PF-3,7-DMOA ebenfalls auf einen Durchbruch der Aktivkohle bei dem Anreicherungsschritt untersucht. Hierbei wurden die gleichen Fluorid-Konzentrationsschritte von 0,05 mg/l bis 10 mg/l untersucht. In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der LC-MS-Untersuchung der Waschlösung nach der Anreicherung der PFBS_2 in verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Zudem wurde der gemessene Durchbruch mit der Wiederfindung der PFBS_2 im AOF-Gesamtverfahren (siehe Tabelle 17) verglichen und eine Abnahme der Wiederfindung der PFBS durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt abgeschätzt. Es wurde bei einer Soll-Fluorid-Konzentration von ≥ 1 mg/l kein AOF-Gesamtverfahren durchgeführt, da der IC nur bis zu dieser Grenze kalibriert ist. Erkennbar ist, dass bis zu einer Fluorid-Konzentration von 10 mg/l kein bemerkenswerter Durchbruch stattfindet. Bei einer Fluorid-Konzentration von 10 mg/l gibt es jedoch einen Durchbruch von 0,0012 mg/l PFBS.

Tabelle 26: Abnahme der Wiederfindung von PFBS bei Fluorid-Konzentrationen von 0,05 mg/l bis 10 mg/l im AOF-Gesamtverfahren durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt

Soll-Fluorid-Konzentration des Angereicherten PFBS-Standards in mg/l im AOF	PFBS in der Waschlösung	Summe von PFBS Waschlösung und AOF in mg/l	Abnahme der Wiederfindung durch Durchbruch in %
0,05	< 0,5 µg/l	0,0656	0,00
0,05	< 0,5 µg/l	0,0642	0,00
0,1	< 0,5 µg/l	0,1264	0,00
0,1	< 0,5 µg/l	0,1306	0,00
0,2	< 0,5 µg/l	0,2480	0,00
0,2	< 0,5 µg/l	0,2410	0,00
0,3	< 0,5 µg/l	0,3612	0,00
0,3	< 0,5 µg/l	0,3565	0,00
0,5	< 0,5 µg/l	0,6134	0,00
0,5	< 0,5 µg/l	0,6078	0,00
1	< 0,5 µg/l	-	-
1	< 0,5 µg/l	-	-
2	< 0,5 µg/l	-	-
2	< 0,5 µg/l	-	-
5	< 0,5 µg/l	-	-
5	< 0,5 µg/l	-	-
10	0,0012 mg/l	-	-
10	0,0012 mg/l	-	-

In Abbildung 16 ist die Sättigung bzw. der Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFBS_2 abgebildet.

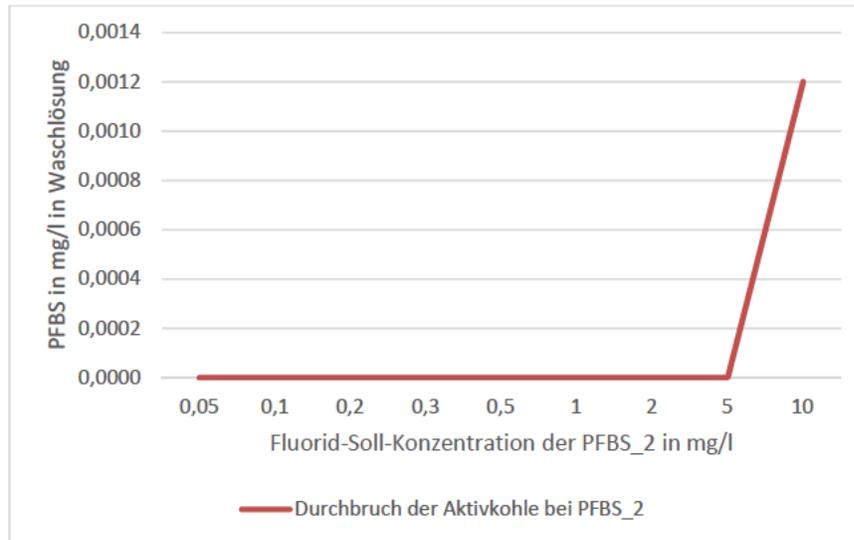


Abbildung 16: Sättigungs-/Durchbruchskurve der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFBS_2

5.4.3 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PF-3,7-DMOA_2

In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der LC-MS-Untersuchung der Waschlösung nach der Anreicherung der PF-3,7-DMOA_2 in verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Zudem wurde der detektierte Durchbruch ebenfalls mit der Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 im AOF-Gesamtverfahren (siehe Tabelle 21) verglichen und eine Abnahme der Wiederfindung der PFBS durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt abgeschätzt. Bei einer Soll-Fluorid-Konzentration von ≥ 1 mg/l wurde kein AOF-Gesamtverfahren durchgeführt, da der IC nur bis zu dieser Grenze kalibriert ist. Auffällig ist hierbei der Durchbruch der Aktivkohle, welcher selbst bei der niedrigsten Fluorid-Konzentration stattfindet. Bereits ab einer Fluorid-Konzentration von 0,05 mg/l wurden 0,0008 mg/l PF-3,7-DMOA detektiert

Tabelle 27: Abnahme der Wiederfindung von PF-3,7-DMOA bei Fluorid-Konzentrationen von 0,05 mg/l bis 10 mg/l im AOF-Gesamtverfahren durch einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt

Soll-Fluorid-Konzentration des Angereicherten PF-3,7-DMOA-Standards in mg/l im AOF	PF-3,7-DMOA in der Waschlösung in mg/l	Summe von PF-3,7-DMOA Waschlösung und AOF in mg/l	Abnahme Wiederfindung durch Durchbruch in %
0,05	0,0008	0,0442	1,13
0,05	0,0009	0,0451	1,28
0,1	0,0023	0,0926	1,60
0,1	0,0036	0,0991	2,50
0,2	0,0217	0,2062	7,60
0,2	0,0151	0,2022	5,29
0,3	0,0187	0,2948	4,38
0,3	0,0257	0,3022	6,03
0,5	0,0348	0,5073	4,89
0,5	0,0314	0,5133	4,41
1	0,0816	-	-
1	0,0704	-	-
2	0,1807	-	-
2	0,1713	-	-
5	0,5336	-	-
5	0,3664	-	-
10	1,0751	-	-
10	1,0478	-	-

In Abbildung 17 ist die Sättigung bzw. der Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung der PF-3,7-DMOA_2 zu erkennen.

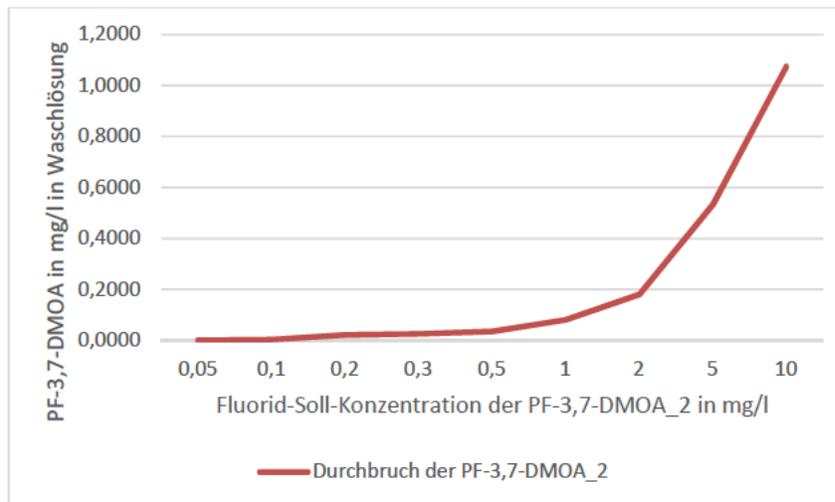


Abbildung 17: Sättigungs-/Durchbruchkurve der Aktivkohle bei der Anreicherung der PF-3,7-DMOA_2

5.4.4 Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PFAS-Kombinationslösungen

In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der LC-MS-Untersuchung der Waschlösung nach der Anreicherung der PFAS-Kombinationslösung 1 im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,2 mg/l bis 1,0 mg/l dargestellt. Dabei wurde sich auf die anteilig bestimmten Fluoridgehalte der einzelnen PFAS in den jeweiligen Waschlösungen, sowie auf die Summe der gemessenen Fluoridgehalte bezogen. Zum einen können Rückschlüsse auf das Sorptionsverhalten der PFAS-Einzelverbindungen, sowie auf die Reihenfolge der Besetzung der Aktivkohle durch die verwendeten PFAS getroffen werden. Zum anderen werden Aussagen zum Verlust der Fluoridwiederfindung im AOF-Gesamtverfahren und deren Abnahme durch einen Durchbruch der zur Anreicherung verwendeten Aktivkohle bei bestimmten PFAS- bzw. Fluoridkonzentrationen möglich. Hierbei wird auffällig, dass bei PFBS kein Durchbruch detektiert werden kann, während für PF-3,7-DMOA und PFUnA ein Durchbruch zu verzeichnen ist.

Tabelle 28: Durchbruch der PFAS-Kombinationslösung 1 im AOF-Gesamtverfahren

PFAS-Mischung Fluorid-Soll in mg/l	Fluorid anteilig von PFBS in mg/l	Fluorid Anteilig von PF-3,7- DMOA in mg/l	Fluorid anteilig von PFUnA in mg/l	Summe Fluorid in Waschlösung in mg/l	Durchbruch Fluorid in %
0,2	0	0,00131	0,00134	0,00265	1,33
0,2	0	0,00112	0,00100	0,00212	1,06
0,3	0	0,00275	0,00139	0,00414	1,38
0,3	0	0,00283	0,00181	0,00464	1,55
0,5	0	0,00831	0,00481	0,01312	2,62
0,5	0	0,00693	0,00429	0,01122	2,24
1,0	0	0,01747	0,00864	0,02611	2,61
1,0	0	0,01688	0,00869	0,02556	2,56

In Tabelle 29 sind die Ergebnisse der LC-MS-Untersuchung der Waschlösung nach der Anreicherung der PFAS-Kombinationslösung 2 im Fluorid-Konzentrationsbereich von 0,025 mg/l bis 0,1 mg/l dargestellt. Für PFBS wird weiterhin kein Durchbruch erreicht, währenddessen für Fluorid-Soll-Konzentrationen von 0,1 mg/l bzw. 0,075 mg/l für PF-3,7-DMOA und PFUnA ein Durchbruch zu verzeichnen ist.

Tabelle 29: Durchbruch der PFAS-Kombinationslösung 2 im AOF-Gesamtverfahren

PFAS-Mischung Fluorid-Soll in mg/l	Fluorid anteilig von PFBS in mg/l	Fluorid Anteilig von PF-3,7- DMOA in mg/l	Fluorid anteilig von PFUnA in mg/l	Summe Fluorid in Waschlösung in mg/l	Durchbruch Fluorid in %
0,025	0	0	0	0	0
0,025	0	0	0	0	0
0,050	0	0	0	0	0
0,050	0	0	0	0	0
0,075	0	0	0,00036	0,00036	0,48
0,075	0	0	0,00039	0,00039	0,52
0,100	0	0,00066	0,00057	0,00123	1,23
0,100	0	0,00065	0,00065	0,00130	1,30

6 Diskussion

6.1 Vergleichsuntersuchung der hergestellten Stamm- und Standardlösungen

Beginnend bei der LC-MS-Voruntersuchung der selbst hergestellten Stamm- und Standardlösungen konnten für die Fluorid-Konzentration Werte ermittelt werden, welche zu hoch erschienen. Es war eine Fluorid-Konzentration von 400 mg/l für die Stammlösungen und eine Fluorid-Konzentration von 20 mg/l für die Standardlösungen angesetzt. Die Stammlösungen von PFOA und PFBS waren mit 460 mg/l und 440 mg/l höher als erwartet. Die Stammlösung der PF-3,7-DMOA war mit 210 mg/l deutlich niedriger als erwartet, weshalb im Nachgang eine neue Stammlösung angesetzt wurde, welche eine bessere Fluorid-Konzentration von 363 mg/l in der Voruntersuchung erreichte. Ausgehend von diesen Stammlösungen wurden für die jeweiligen PFAS-Standardlösungen hergestellt. Die Standardlösungen der PFOA (PFOA_1) und der PFBS (PFBS_1) lagen mit einer Fluorid-Konzentration von 31 mg/l und 37 mg/l deutlich über der Soll-Konzentration von 20 mg/l, weshalb sich hier, auf Grundlage der bereits bekannten Ergebnisse der Voruntersuchungen der Stammlösungen, für eine Neuherstellung der Standardlösungen mit angepassten Volumina verwendeter Stammlösung entschieden wurde. Dadurch konnten genauere Fluoridkonzentrationen von 23 mg/l bei dem zweiten PFOA-Standard (PFOA_2) und 20 mg/l bei dem zweiten PFBS-Standard (PFBS_2) erzielt werden. Die Herstellung des PF-3,7-DMOA Standards war mit einer Fluorid-Konzentration von 23 mg/l im ersten Versuch zufriedenstellend. Allerdings wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit bei der PF-3,7-DMOA ebenfalls ein zweiter Standard (PF-3,7-DMOA_2) hergestellt, welcher mit 17 mg/l Fluorid ebenfalls zufriedenstellend war.

Da die Stamm- und Standardlösungen jedoch eine verhältnismäßig hohe PFAS- bzw. Fluoridkonzentration haben und die LC-MS normalerweise PFAS im µg/l Bereich misst, wurden die Stamm- und Standardlösungen sehr stark verdünnt, was diesbezüglich für eine hohe Messunsicherheit sorgt. Die Stamm- und Standardlösungen wurden bei einer Fluoridkonzentration von 400 mg/l um den

Faktor 400.000 verdünnt und bei einer Fluoridkonzentration von 20 mg/l um den Faktor 20.000 verdünnt. Daher kommen die unterschiedlichen Ergebnisse hinsichtlich der Fluorid-Konzentration mit hoher Wahrscheinlichkeit vom großen Verdünnungsschritt. Die Werte der Voruntersuchung sind daher nur als Kontrollwerte anzusehen und nicht als aussagekräftige Messwerte.

6.2 Vergleichsuntersuchung der hergestellten PFAS-Kombinationslösungen

In der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 wurden im Bereich der Fluorid-Sollwerte von 0,2 bis 1,0 mg/l für Fluorid Wiederfindungsraten zwischen 44,64 % und 53,68 % ermittelt. Generell befindet sich die Wiederfindung von Fluorid bei der PFAS-Kombinationslösung 1 im Bereich von 50 %, was in Abschnitt 5.2 tabellarisch und grafisch nachzuvollziehen ist. Es leitet sich daraus ab, dass für die anschließende AOF-Untersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 ebenfalls Wiederfindungsraten von ca. 50 % zu erwarten sein könnten. Dies bestätigt sich jedoch in der späteren AOF-Messung nicht. Dort werden Wiederfindungsraten von Fluorid von ca. 70 % ermittelt, was in Tabelle 23 nachvollzogen werden kann. Da die Wiederfindung in der Vergleichsuntersuchung daher nicht zufriedenstellend war, wurden des Weiteren die Wiederfindungsraten jeder einzelnen PFAS in der PFAS-Kombinationslösung 1 bestimmt. In Abbildung 18 ist ein Vergleich der wiedergefundenen PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1 zu sehen.

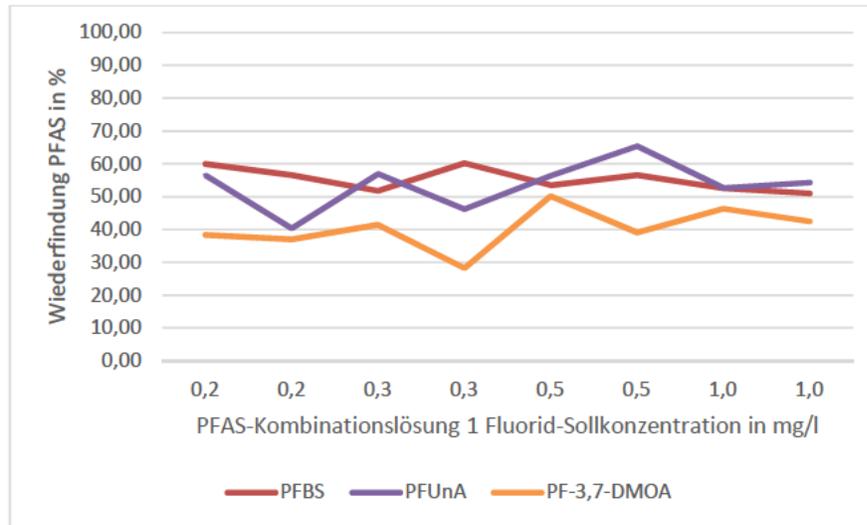


Abbildung 18: Grafischer Vergleich der Wiederfindung von PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1

Anhand dieses Vergleiches ist erkennbar, dass in der PFAS-Kombinationslösung 1 die PF-3,7-DMOA mit einer maximalen Wiederfindung von 50,18 % am wenigsten wiedergefunden wurde. Die PFUnA hat in der Vergleichsuntersuchung hingegen mit 65,39 % die höchste Wiederfindungsrate erzielt. PFBS siedelt sich mit einer maximalen Wiederfindung von 60,20 % im mittleren Bereich an. Generell ist anzumerken, dass innerhalb der PFAS sehr große Unterschiede bei den Wiederfindungsraten in den einzelnen Fluorid-Konzentrationsschritten auffällig sind. In Verbindung mit der generell niedrigen Wiederfindung von Fluorid könnte dies auf die Auswirkungen der zur LC-MS Vergleichsuntersuchung angewandten, hohen Verdünnung der PFAS-Kombinationslösung 1 hindeuten. Sie wurde zu Analysezwecken um den Faktor 100 verdünnt. Daraus entsteht eine hohe Messunsicherheit in der LC-MS-Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 1. Die Werte sind daher nur als Kontrollwerte anzusehen und nicht als aussagekräftige Messwerte.

In der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2 wurden im Bereich der Fluorid-Sollwerte von 0,025 bis 0,1 mg/l für Fluorid Wiederfindungsraten zwischen 5,90 % und 30,86 % ermittelt. Generell befindet sich die Wiederfindung von Fluorid bei der PFAS-Kombinationslösung 2 im Bereich von ca. 25 %, was in Abschnitt 5.2 tabellarisch und grafisch nachzuvollziehen ist. Damit ist die Wiederfindung deutlich niedriger als bei der

PFAS-Kombinationslösung 1. Dies könnte mit den generell kleiner gewählten Konzentrationsschritten zusammenhängen. Es leitet sich daraus ab, dass für die anschließende AOF-Untersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2 ebenfalls Wiederfindungsraten von ca. 25 % zu erwarten sein könnten. Auch diese Vermutung bestätigt sich in der AOF-Messung nicht. Für die PFAS-Kombinationslösung 2 konnten im AOF-Gesamtverfahren ebenfalls Wiederfindungsraten von Fluorid von ca. 70 % ermittelt werden (siehe Tabelle 24). Außerdem sind die Werte der maximalen und minimalen Wiederfindung der Vergleichsuntersuchung besonders auffällig, da sie beide beim gleichen Fluorid-Konzentrationsschritt von 0,05 mg/l vorkommen. Dies deutet auf Ungenauigkeiten hin, welche ebenfalls durch den Verdünnungsschritt der LC-MS zustande gekommen sein könnten. Ein Pipettierfehler wäre bei so großen Unterschieden im selben Konzentrationsschritt denkbar, kann allerdings ausgeschlossen werden, da im nachfolgenden AOF-Gesamtverfahren konstant Werte über 70 % für die Wiederfindung von Fluorid festgestellt werden konnten. Da die Wiederfindung der Vergleichsuntersuchung demnach auch hier nicht zufriedenstellend war, wurden ebenfalls die Wiederfindungsraten jeder einzelnen PFAS in der PFAS-Kombinationslösung 2 bestimmt. In Abbildung 19 ist ein Vergleich der wiedergefundenen PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2 zu sehen.

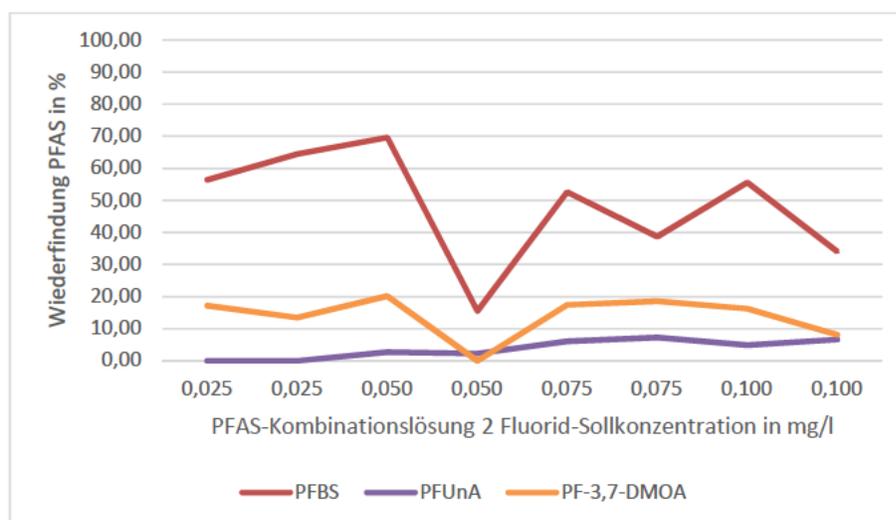


Abbildung 19: Grafischer Vergleich der Wiederfindung von PFAS in der Vergleichsuntersuchung der PFAS-Kombinationslösung 2

Anders als bei der PFAS-Kombinationslösung 1 hat PFUnA hier mit maximal 7,29 % die niedrigste Wiederfindung. In dem Konzentrationsschritt 0,025 mg/l Fluorid wurde außerdem gar kein PFUnA wiedergefunden. Demzufolge wäre zu erwarten, dass sich dies im AOF-Gesamtverfahren im späteren Verlauf widerspiegelt. Dies war jedoch nicht der Fall, da in diesem Konzentrationsbereich eine Fluorid-Wiederfindung von ca. 64 % bis 68 % im AOF-Verfahren festgestellt werden konnte (siehe Tabelle 24). PF-3,7-DMOA siedelt sich mit einer maximalen Wiederfindung von 20,18 % im mittleren Bereich an. Auch hier kann man bei 0,05 mg/l Fluorid keine Wiederfindung von Fluorid feststellen, was sich im AOF-Gesamtverfahren nicht bestätigt (siehe Tabelle 24). PFBS hat mit einer maximalen Wiederfindung von 69,63 % die meiste Wiederfindung. Die Werte der PFBS und PF-3,7-DMOA verzeichnen im zweiten Fluorid-Konzentrationsschritt von 0,05 mg/l einen Einbruch. Auch diese Feststellung der Vergleichsuntersuchung lässt sich im AOF-Gesamtverfahren nicht wiedererkennen, da dort Fluorid zu ca. 70 % wiedergefunden wird. Daher wird dieser Konzentrationsschritt in der Betrachtung nicht weiter berücksichtigt. Allgemein kann bezüglich der Vergleichsuntersuchungen der PFAS-Kombinationslösungen gesagt werden, dass unerwartet niedrige Werte für die Fluorid-Wiederfindung und ebenso für die Wiederfindung der PFAS-Einzelsubstanzen erzielt wurden. Auffällig sind große Unterschiede in der Wiederfindung von Fluorid bzw. der PFAS innerhalb derselben Konzentrationsschritte, was die Glaubwürdigkeit der Werte in Frage stellt. Als Ursache dafür kommt der Verdünnungsschritt vor der LC-MS-Analyse in Tübingen in Frage, welcher eine erhöhte Messunsicherheit nach sich zieht. Die genaue Ursache für die großen Unterschiede in der Wiederfindung innerhalb derselben Konzentrationsschritte ist nach jetzigem Stand jedoch noch unklar. In Zusammenhang damit, dass im nachfolgenden AOF-Gesamtverfahren konstante Wiederfindungsraten von Fluorid von ca. 70 % ermittelt werden konnten, sollte in Betracht gezogen werden, die Vergleichsuntersuchung zu wiederholen.

6.3 PFAS im AOF-Gesamtverfahren / Untersuchung der Waschlösungen nach Anreicherung

6.3.1 FBS als Referenzstandard

Arbeitstäglich wurde FBS als Referenzstandard angereichert, um die Funktionsfähigkeit des AOF-Gesamtverfahrens zu beweisen und um Verschleppungen aus vorherigen Analysen auszuschließen. In diesem Zusammenhang wurde arbeitstäglich jeweils ein Anfangs- und ein Endstandard mit einer Fluorid-Konzentration von 0,01 mg/l angereichert und analysiert. Die WFR von FBS betrug dabei zwischen 91% und 108%. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Messunsicherheit bei dem genutzten AOF-Gesamtverfahren von 15,47%, bestehend aus der kombinierten Unsicherheitskomponente (5,47%), der gesamten, kombinierten Standardunsicherheit (7,74%) und einem Erweiterungsfaktor k (2%), sind die WFR für FBS im AOF-Gesamtverfahren wie erwartet gut, da es nur geringe Abweichungen von bis zu 9% bei der WFR gibt. In Abbildung 20 sind die konstant hohen WFR der FBS im AOF-Gesamtverfahren graphisch dargestellt.

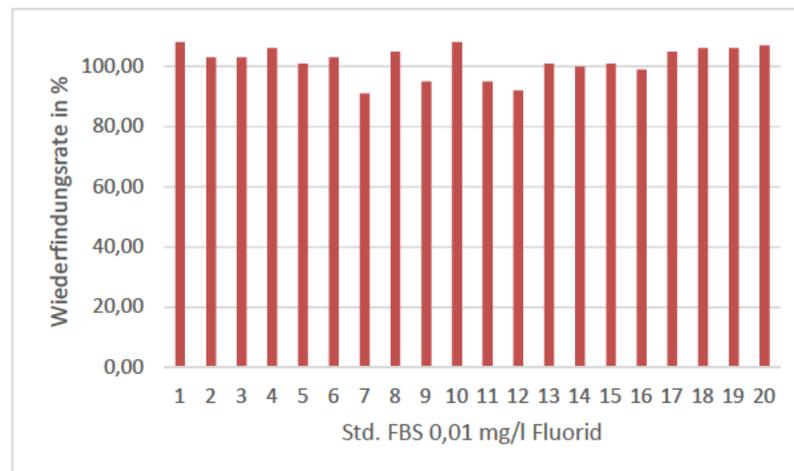


Abbildung 20: Graphische Darstellung der Wiederfindung der FBS als Referenzstandard

6.3.2 PFUnA als PFAS-Standard

In Abbildung 21 ist die Wiederfindung der PFUnA in der ersten Analyse der beiden Standards PFUnA_1 und PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren zu sehen. Allgemein kann man sagen, dass die Wiederfindung der PFUnA im Vergleich zur

FBS deutlich geringer ist. Die erste Analyse der PFUnA_1 erzielte im AOF-Gesamtverfahren WFR zwischen 64,00% bei einer Fluorid-Konzentration von 0,05 mg/l und 90,60% bei einer Fluorid-Konzentration von 0,2 mg/l. Bei dem zweiten Standard der PFUnA (PFUnA_2) ergaben sich WFR von 56,00% bei einer Fluorid-Konzentration von 0,05 mg/l und 80,47 % bei einer Fluorid-Konzentration von 0,3 mg/l. Es ist dabei auffällig, dass die erste Analyse der PFUnA_2 potentiell etwas geringere Wiederfindungsraten erzielt, als die zweite Analyse. Dies ist vor allem ab einer Fluorid-Konzentration von 0,2 mg/l zu beobachten. Da sich die Wiederfindungsraten der beiden Analysen dennoch wie erwartet sehr ähnlich sind und es sich um den gleichen Standard handelt, wurde sich für eine Betrachtung der beiden Analysen als Gesamtheit entschieden.

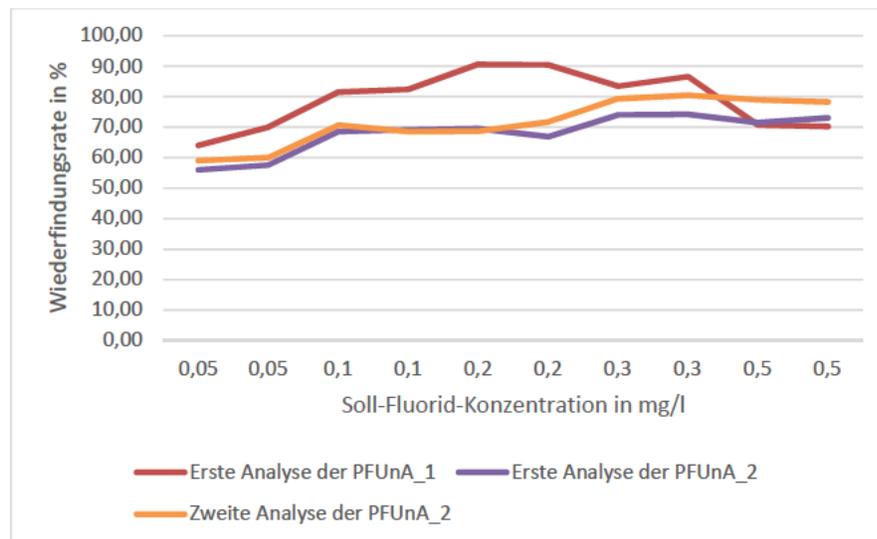


Abbildung 21: Vergleich der Wiederfindung der PFUnA_1 und PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren

Anhand von Abbildung 21 ist nachzuvollziehen, dass die Wiederfindung der PFUnA_1 generell höher ausfiel als die der PFUnA_2. Dies könnte sich auf die in der Vergleichsuntersuchung festgestellten, tatsächlichen Fluorid-Konzentrationen der beiden Standards zurückführen lassen. Während die PFUnA_1 eine Fluorid-Konzentration von ca. 31 mg/l erreichte, hatte die PFUnA_2 eine Fluorid-Konzentration von ca. 23 mg/l in der Voruntersuchung. Außerdem ist zu beobachten, dass die PFUnA_1 bei einer Fluorid-Konzentration von 0,5 mg/l einen deutlichen Einbruch der Wiederfindung verzeichnet, was bei

der PFUnA_2 in dieser Konzentration nicht zu sehen ist. Womöglich kann sich das auf einen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt zurückführen lassen. In Tabelle 25 im Abschnitt 5.4.1 ist ab einer Fluorid-Konzentration von 0,5 mg/l nach Anreicherung der PFUnA_2 an der Aktivkohle 0,009 mg/l PFUnA in der aufgefangenen Waschlösung wiedergefunden worden, was für einen Durchbruch der Aktivkohle spricht. Demnach sind bei 0,5 mg/l Fluorid 1,27% der PFUnA_2 nach dem Durchbruch der Aktivkohle in der Waschlösung wiedergefunden worden. Da die PFUnA_1 jedoch laut der Vergleichsuntersuchung in Tabelle 6 im Abschnitt 5.1 mit ca. 31 mg/l Fluorid eine um 40% höhere Konzentration hat, als die PFUnA_2, könnte der Durchbruch der Aktivkohle daher eher stattgefunden haben, was den frühzeitigen Abfall der WFR der PFUnA_1 erklären könnte. Um den Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFUnA genauer untersuchen zu können, wurde die PFUnA_2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten um 0,5 mg/l untersucht. Dies ist in Abbildung 22 zu sehen.

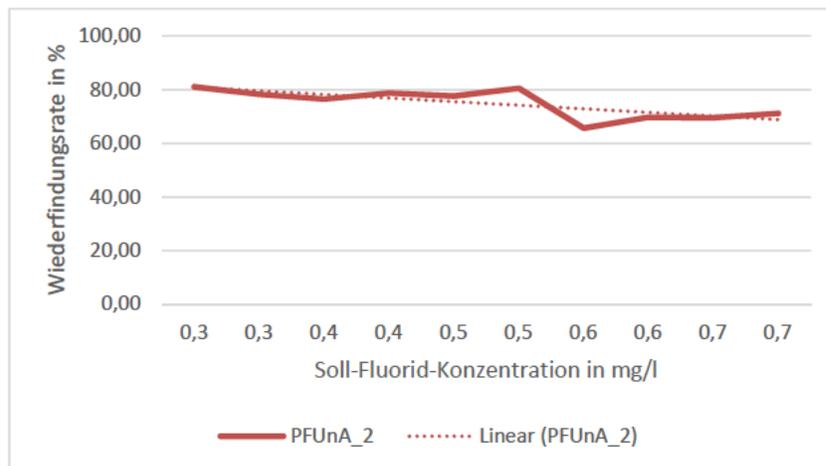


Abbildung 22: Wiederfindung der PFUnA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren

Anhand der Kurve und der dazugehörigen Trendlinie lässt sich ein stetiger Abfall der Wiederfindung der PFUnA_2 in den Fluorid-Konzentrationen von 0,3 bis 0,7 mg/l Fluorid im AOF-Gesamtverfahren erkennen. In Verbindung mit den untersuchten Waschlösung der PFUnA_2 nach Anreicherung dieser an Aktivkohle (Tabelle 25) wurde demnach ein Durchbruch der Aktivkohle ab 0,5

mg/l Fluorid bewiesen. PFAS können, wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, durch hydrophobe oder elektrostatische Wechselwirkungen an organischer Materie festgehalten werden (Li et al., 2018). Die Aktivkohle funktioniert in diesem Fall als adsorbierende, organische Materie. Ab der Fluorid-Konzentration von 0,5 mg/l ist die Aktivkohle durch die PFUnA vermutlich vollständig besetzt und kann keine weiteren Moleküle mehr adsorbieren. Daher passieren alle weiterhin anzureichernden Moleküle der PFUnA die Aktivkohle und werden demnach in der aufgefangenen Waschlösung wiedergefunden.

6.3.3 PFBS als PFAS-Standard

Hinsichtlich der PFBS zeigt die erste Analyse der PFBS_1 im AOF-Gesamtverfahren Wiederfindungsraten von 101,00% bei einer Fluorid-Konzentration von 0,1 mg/l bis 142,80% bei einer Fluorid-Konzentration von 0,05 mg/l. Die erste Analyse der PFBS_2 zeigt hingegen Wiederfindungsraten von 67,70% bei 0,3 mg/l Fluorid bis 74,80% bei 0,05 mg/l Fluorid. Die zweite Analyse der PFBS_2 zeigt Wiederfindungsraten von 70,87 % bei 0,3 mg/l Fluorid bis 84,40 % bei 0,05 mg/l Fluorid. Dies ist in Abbildung 23 graphisch dargestellt. Die zweite Analyse der PFBS_2 erzielte somit leicht höhere Wiederfindungsraten als die erste Analyse. Da sich die Wiederfindungsraten der beiden Analysen dennoch wie erwartet sehr ähnlich sind und es sich um den gleichen Standard handelt, wurde sich für eine Betrachtung der beiden Analysen als Gesamtheit entschieden.

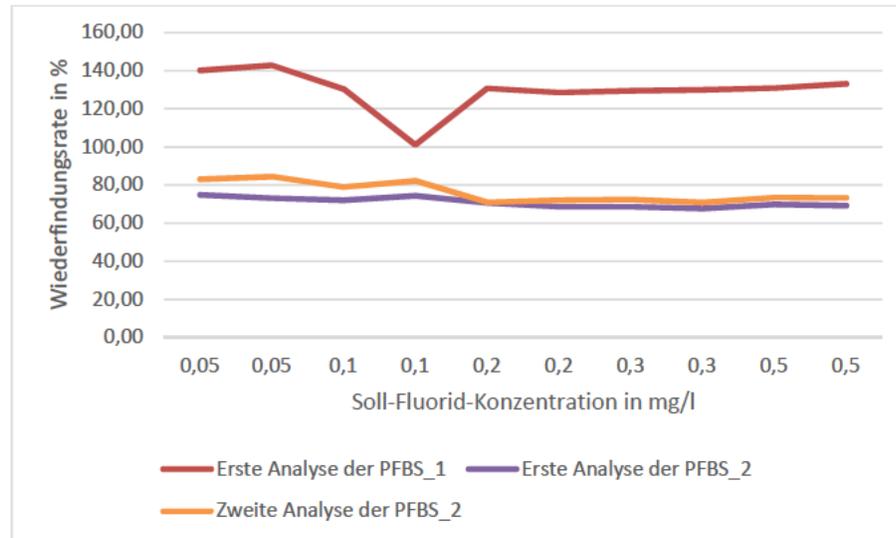


Abbildung 23: Vergleich der Wiederfindung der PFBS_1 und PFBS_2 im AOF-Gesamtverfahren

Die Wiederfindung der PFBS_1 befindet sich konstant im Bereich zwischen 120,00% und 143,00% und ist damit deutlich höher als bei der PFBS_2. Lediglich bei einer Fluorid-Konzentration von 0,1 mg/l ist ein Einbruch der Wiederfindung auf 101,00% zu erkennen. Dieser ist jedoch als Ausnahme zu werten und auf Grundlage der zweiten Messung bei 0,1 mg/l Fluorid, bei der kein Einbruch der WFR zu sehen ist, zu vernachlässigen. Die Wiederfindung der PFBS_2 befindet sich konstant bei ca. 70,00% und ist damit deutlich niedriger, als bei der PFBS_1. Dies könnte sich auf die in der Vergleichsuntersuchung festgestellten, tatsächlichen Fluorid-Konzentrationen der beiden Standards zurückführen lassen. Während die PFBS_1 eine Fluorid-Konzentration von ca. 37 mg/l erreichte, hatte die PFUnA_2 eine Fluorid-Konzentration von ca. 20 mg/l in der Voruntersuchung. Damit hat die PFBS_1 wahrscheinlich eine um 85% höhere Fluorid-Konzentration als die PFBS_2 (siehe Tabelle 6), was die deutlich höhere Wiederfindung von teilweise über 100 % rechtfertigt. Bei der Untersuchung der Waschlösung nach Anreicherung der PFBS_2 an der Aktivkohle (Tabelle 26 in Abschnitt 5.4.2) konnte keine bedeutende Menge an PFBS in der Waschlösung festgestellt werden. Daher gab es keinen Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung, was durch die konstanten Wiederfindungsraten von PFBS im AOF-Gesamtverfahren gestützt wird. Aufgrund dieser Feststellung wurde auf eine Untersuchung der Wiederfindung von PFBS in kleinschrittigen

Konzentrationsbereichen verzichtet. Da sich bei PFAS mit zunehmender CF_2 -Kettenlänge eine Veränderung der physikochemischen Eigenschaften bemerkbar macht, welche sich vor allem durch sterische Hinderung zeigt, können PFAS nur begrenzt in Abhängigkeit von ihrer Molekülgröße- und Struktur an organischer Materie adsorbieren (Held, Reinhard, 2020). Da PFBS eine kurzkettenige, lineare Struktur aufweist (siehe Tabelle 1) gibt es vermutlich kaum sterische Hinderung, wodurch PFBS durch in Abschnitt 3.2.4 beschriebene Sorptionsmechanismen an die Aktivkohle vollständig adsorbieren kann. Lediglich bei 10 mg/l Fluorid konnte eine kleine Menge von 0,0012 mg/l PFBS in der Waschlösung wiedergefunden werden (siehe Tabelle 26). Dies ist zu vernachlässigen, da der IC im AOF-Gesamtverfahren lediglich bis 1 mg/l Fluorid kalibriert ist und über diese Mengen hinaus demzufolge nichts an der Aktivkohle angereichert wird bzw. im AOF-Gesamtverfahren untersucht wird.

6.3.4 PF-3,7-DMOA als PFAS-Standard

Die erste Analyse der PF-3,7-DMOA_1 zeigt Wiederfindungsraten von 109,20% bei 0,05 mg/l Fluorid bis 141,22% bei 0,5 mg/l Fluorid. Auf die Neuherstellung eines Standards für die nächste Analyse wurde vorerst verzichtet, da die Werte der Voruntersuchung der PF-3,7-DMOA im ersten Anlauf zufriedenstellend waren. Daher wurde die Messung vorerst mit der PF-3,7-DMOA_1 wiederholt. Die zweite Analyse der PF-3,7-DMOA_1 zeigt Wiederfindungsraten von 112,30% bei 0,1 mg/l Fluorid und maximal 128,30% bei 0,5 mg/l Fluorid. Damit sind sich die Ergebnisse der beiden Analysen der PF-3,7-DMOA_1 ähnlich, was auf die Verwendung des gleichen Standards und der damit verbundenen, gleichen Messunsicherheit zurückzuführen ist. Da jedoch die Ergebnisse beider Analysen entgegen der Erwartungen und der Vergleichsuntersuchung des ersten Standards zu hoch waren, wurde ein zweiter Standard hergestellt (PF-3,7-DMOA_2) und die Messung wiederholt. Bei der ersten Analyse der PF-3,7-DMOA_2 wurden Wiederfindungsraten von 62,13% bei 0,05 mg/l Fluorid bis 72,40% bei 0,2 mg/l Fluorid festgestellt. Dies ist in Abbildung 24 nachzuvollziehen.

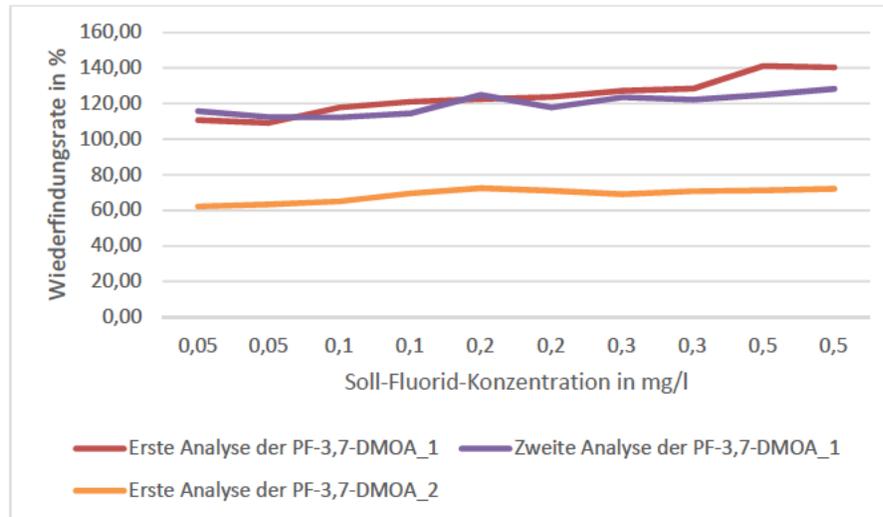


Abbildung 24: Vergleich der Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_1 und PF-3,7-DMOA_2 im AOF-Gesamtverfahren

Im Gegensatz zu den Wiederfindungsraten der Analysen der PF-3,7-DMOA_1 sind die Wiederfindungsraten für die erste Analyse der PF-3,7-DMOA_2 viel niedriger. Grund dafür ist mit aller Wahrscheinlichkeit die in der Vergleichsuntersuchung festgestellte Fluorid-Konzentration der Standards. Während die PF-3,7-DMOA_1 in der Vergleichsuntersuchung eine tatsächliche Fluorid Konzentration von ca. 23 mg/l Fluorid erreicht, konnten bei der PF-3,7-DMOA_2 ca. 17 mg/l Fluorid festgestellt werden. Daher weichen die Standards in ihrer Fluorid-Konzentration um 30% voneinander ab (siehe Tabelle 6). Dabei ist der erste Standard um 15 % zu hoch und der zweite Standard um 15 % zu niedrig. Dies erklärt Wiederfindungsraten von teilweise über 100 % bei der PF-3,7-DMOA_1 und Wiederfindungsraten von unter 100 % bei der PF-3,7-DMOA_2. Generell ist zu erwähnen, dass sowohl beim ersten, als auch beim zweiten Standard keine markanten Einbrüche in die Wiederfindung zu verzeichnen sind, was zunächst keinen Durchbruch der Aktivkohle im Anreicherungsschritt des AOF-Gesamtverfahrens erwarten lässt. Anhand von Tabelle 27 und Abbildung 17 im Abschnitt 5.4.3 kann jedoch entgegen der Vermutung ein konstanter Durchbruch der Aktivkohle bestätigt werden. Es gibt einen Durchbruch der PF-3,7-DMOA von 0,0008 mg/l bei 0,05 mg/l Fluorid bis 0,0348 mg/l bei 0,5 mg/l Fluorid, wobei anzumerken ist, dass der Durchbruch der

Aktivkohle konstant bis 10 mg/l Fluorid zunehmend stattfindet. Der Durchbruch ist jedoch aufgrund der IC-Kalibrierung bis 1 mg/l Fluorid nur bis 0,5 mg/l durch das AOF-Gesamtverfahren verifiziert (siehe Tabelle 27). Dass ab einer Konzentration von 0,05 mg/l Fluorid, ein konstanter Durchbruch der Aktivkohle stattfindet, könnte der Grund dafür sein, warum in Abbildung 24 kein markanter Einbruch der Wiederfindung im AOF und somit Durchbruch der Aktivkohle zu erkennen ist. Vermutlich sind die Konzentrationsschritte zu groß gewählt worden, um einen Durchbruch der Aktivkohle der PF-3,7-DMOA anhand der Ergebnisse im AOF-Gesamtverfahren erkennen zu können. Da der Durchbruch der Aktivkohle durch die Wiederfindung der PF-3,7-DMOA im AOF bislang nicht erkennbar war, wurde die Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Fluorid-Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren erneut untersucht. Dies ist in Abbildung 25 zu erkennen.

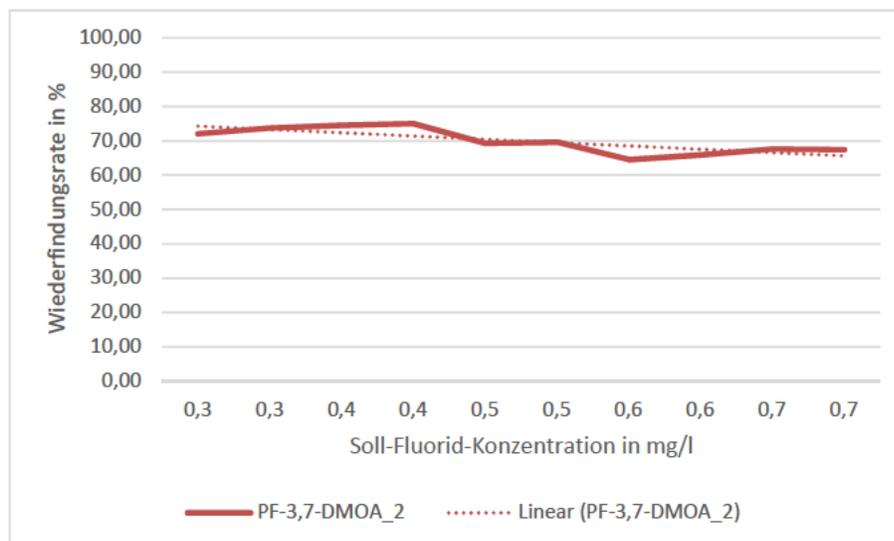


Abbildung 25: Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren

An der Kurve und der dazugehörigen Trendlinie lässt sich ein stetiger Abfall der Wiederfindung der PF-3,7-DMOA_2 in den Fluorid-Konzentrationen von 0,3 bis 0,7 mg/l Fluorid im AOF-Gesamtverfahren ablesen. In Verbindung mit den untersuchten Waschlösung der PF-3,7-DMOA_2 nach Anreicherung dieser an Aktivkohle (Tabelle 27) wurde demnach ein Durchbruch der Aktivkohle ab 0,05

mg/l Fluorid bewiesen. Ab einer Fluorid-Konzentration von 0,05 mg/l ist die Aktivkohle durch die PF-3,7-DMOA vermutlich vollständig besetzt und kann keine weiteren Moleküle mehr adsorbieren. Daher passieren, ähnlich wie bei der PFUnA, alle weiterhin anzureichernden Moleküle der PF-3,7-DMOA die Aktivkohle und werden demnach in der aufgefangenen Waschlösung wiedergefunden. Auch ein Durchbruch der Aktivkohle bei noch kleineren Fluorid-Konzentrationen des Standards wäre denkbar. Dies wurde bislang jedoch nicht untersucht.

6.3.5 Vergleich der PFAS-Standards

Um eine allgemeine Aussage hinsichtlich der Wiederfindung der PFAS im AOF-Gesamtverfahren treffen zu können, wurde ein Vergleich der PFAS-Wiederfindungsraten angestrebt. Dabei wurde sich für die Betrachtung der jeweils ersten Analyse des zweiten PFAS-Standards entschieden, da diese auf Grundlage der Vergleichsuntersuchungen der Standards stets genauer zu sein scheinen, als die Analysen der jeweils ersten PFAS-Standards. Außerdem wird dadurch, dass die erste Analyse des zweiten Standards bei jeder PFAS-Verbindung durchgeführt wurde, eine einmalige Vergleichbarkeit geboten. In Abbildung 26 ist ein Vergleich der ersten Analysen im AOF-Gesamtverfahren der jeweils zweiten PFAS-Standards zu sehen.

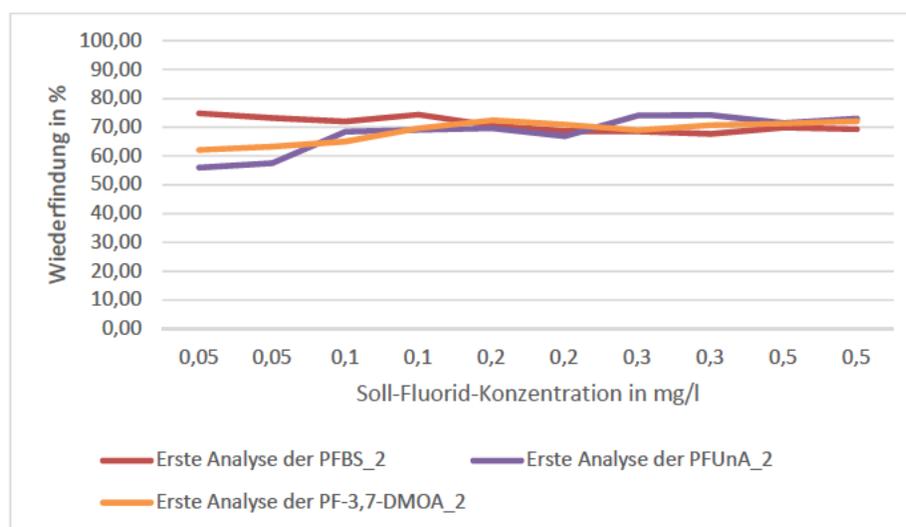


Abbildung 26: Vergleich der Wiederfindung der PFAS-Standards im AOF-Gesamtverfahren

Es ist zu sehen, dass sich die Wiederfindungsraten der PFAS durchgängig im Bereich von 55% bis 75% befinden. Damit sind die Wiederfindungsraten aller PFAS deutlich geringer, als die des Referenzstandards FBS. Außerdem kann anhand der in Abbildung 26 untersuchten Fluorid-Konzentrationsschritte der PFAS-Standards kein eindeutiger Einbruch der Wiederfindung bzw. somit Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung festgestellt werden. Erst bei einer Analyse der Standards von PUnA und PF-3,7-DMOA in kleinschrittigeren Fluorid-Konzentrationsbereichen konnte ein Durchbruch der Aktivkohle im AOF-Gesamtverfahren nachgewiesen werden. Bei PFBS wurde auf eine Analyse in kleineren Konzentrationsschritten verzichtet, da die Untersuchungen der Waschlösungen keinen Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung der PFBS zeigen konnten.

In Abbildung 27 ist ein Vergleich der Sättigungs-/Durchbruchkurven der Aktivkohle bei der Anreicherung der einzelnen PFAS-Standards zu sehen.

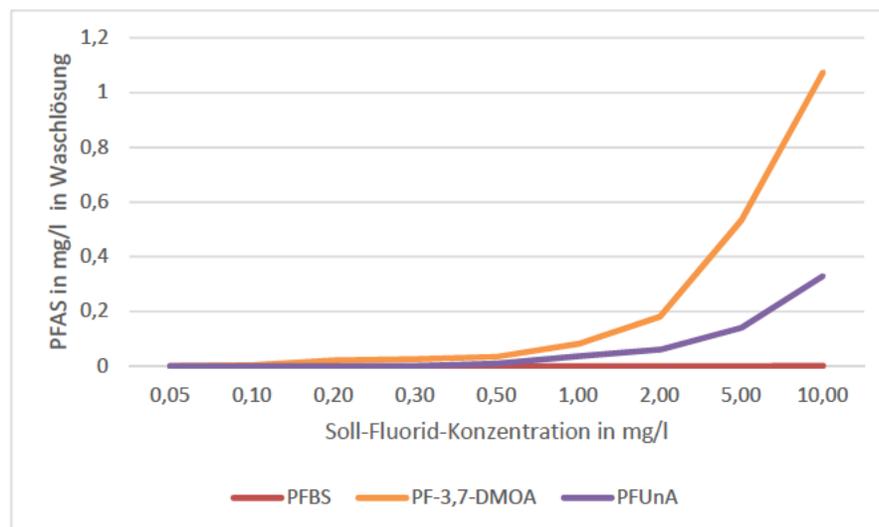


Abbildung 27: Vergleich der Sättigungs-/Durchbruchkurven

Dort ist erkennbar, dass PFBS keinen Durchbruch bei der im Anreicherungsschritt genutzten Aktivkohle mit sich bringt. Ausschließlich bei 10 mg/l Fluorid gibt es einen minimalen Durchbruch 0,0012 mg/l PFBS, welcher jedoch für das AOF-Gesamtverfahren zu vernachlässigen ist. PUnA bricht ab einer Fluorid-Konzentration des Standards von 0,5 mg/l bei der Aktivkohle durch.

Es konnte beobachtet werden, dass der Durchbruch ab diesem Punkt mit zunehmender Fluorid-Konzentration stetig weiter ansteigt. PF-3,7-DMOA hat in diesen Untersuchungen den größten Durchbruch der Aktivkohle zu verzeichnen. Ab 0,05 mg/l Fluorid gibt es einen Durchbruch der Aktivkohle, was mit 1,0751 mg/l in der Waschlösung wiedergefundener PF-3,7-DMOA bei 10 mg/l Fluorid in dieser Untersuchung sein Maximum findet. Dies lässt sich mit den im Abschnitt 3.2 beschriebenen, physikochemischen Eigenschaften der PFAS erklären. Mit zunehmender Kettenlänge und Molekülgröße der PFAS geht eine zunehmende sterische Hinderung einher (Held, Reinhard, 2020). Da PFBS mit einer molaren Masse von 300,1 g/mol, einer kurzen CF₂-Kette und einem linearen Aufbau (siehe Tabelle 1) die kleinste und kürzeste PFAS in diesem Vergleich ist, kann sie in fast jedem Fluorid-Konzentrationsschritt der Untersuchungen vollständig an die Aktivkohle adsorbieren. PFBS hat daher die geringste sterische Hinderung in diesen Untersuchungen. PFUnA ist mit einer molaren Masse von 564,09 g/mol, einer langen CF₂-Kette und einem linearen Aufbau (Tabelle 1) eine eher große und längere PFAS mit vermehrter sterischer Hinderung. Bei einer Fluorid-Konzentration von 0,5 mg/l des Standards kann die PFUnA die Aktivkohle nicht weiter besetzen, da sie aufgrund der Molekülstruktur, welche aus der vermehrten sterischen Hinderung resultiert, bereits voll besetzt ist. Somit kommt es ab 0,5 mg/l Fluorid zu einem Durchbruch der Aktivkohle und PFUnA findet sich anteilig in der Waschlösung wieder. Die PF-3,7-DMOA ist mit einer molaren Masse von 514,083 g/mol, einer langen CF₂-Kette und einem linear-verzweigten Aufbau (Tabelle 1) ebenfalls eine eher große und lange PFAS. Durch die scheinbar starke sterische Hinderung in dieser Verbindung folgt eine besonders verzweigte Struktur des Moleküls. Daher kann sie bereits bei der geringsten Fluorid-Konzentration von 0,05 mg/l nicht vollständig durch hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen an der Aktivkohle adsorbieren und passiert diese. Daher wird sie in der Waschlösung jedes Fluorid-Konzentrationsschrittes des Standards wiedergefunden.

Diese Feststellung bedeutet, dass die Wiederfindung von PFAS im AOF-Gesamtverfahren beschränkt ist. Kurzkettige, unverzweigte PFAS können durch den Anreicherungsschritt an der Aktivkohle adsorbiert und somit im weiteren

Verlauf des AOF-Gesamtverfahrens bestimmt werden. Langkettige, verzweigte PFAS hingegen weisen eine zu große sterische Hinderung auf und haben daher eine zu verzweigte Struktur, um in ihrer Gesamtheit an der Aktivkohle adsorbieren zu können, ohne sich dabei gegenseitig räumlich zu behindern. Daher werden solche Verbindungen im AOF nicht vollständig erfasst. Momentan sind laut der Veröffentlichung der OECD aus dem Jahr 2018 4.730 verschiedene PFAS-Verbindungen mit einer Chemical Abstracts Service (CAS) Nummer registriert (OECD, 2018). Davon besitzen z.B. Fluortelomeralkohole eine deutlich längere CF_2 -Kette, als die untersuchten PFAS-Standards. Bei PFAS mit einer C-Kettenlänge von > 8 C-Atomen kann sich außerdem eine Helixform ausbilden. Kommt das Molekül in einer Helixform vor, herrscht eine höhere Elektronendichte als bei einer linear gestreckten Molekülkette, was eine Änderung der physikochemischen Eigenschaften des Moleküls, wie vermehrte sterische Hinderung, nach sich zieht (OECD, 2014). Zudem können sich, abhängig vom umgebenden Milieu, intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden (Abbildung 6), was ebenfalls die sterische Hinderung und somit einen Durchbruch der Aktivkohle im AOF verstärken könnte. Dies ist bei einigen Fluortelomeralkoholen der Fall, was in Abschnitt 3.2.1 nachzuvollziehen ist. Es ist also zu erwarten, dass noch mehr PFAS nicht im AOF-Gesamtverfahren erfasst werden können. Die Aussagekräftigkeit des Summenparameters AOF ist somit in Bezug auf PFAS im Allgemeinen in Frage zu stellen.

6.3.6 PFAS-Kombinationslösungen

Um feststellen zu können, welche PFAS sich als erstes an der Aktivkohle anlagern und welche PFAS in diesem Zusammenhang als erstes bei der Anreicherung im AOF-Gesamtverfahren einen Durchbruch bei der Aktivkohle bewirken, wurden zwei PFAS-Kombinationslösungen hergestellt und zunächst im AOF-Gesamtverfahren analysiert. Dabei wurde sich zunächst bei der PFAS-Kombinationslösung 1 auf die Fluorid-Konzentrationen von 0,2 mg/l bis 1,0 mg/l bezogen und im weiteren Verlauf der Untersuchung bei der PFAS-Kombinationslösung 2 auf die Fluorid-Konzentrationen von 0,025 mg/l bis 0,1 mg/l. Anders als bei den Untersuchungen der PFAS-Einzelstandards wird sich hierbei nicht auf die Wiederfindung der PFAS-Einzelsubstanzen bezogen,

sondern auf die Fluorid-Wiederfindung. Bei einer Mischung aus mehreren PFAS-Einzelsubstanzen ist eine Einzelbetrachtung dieser PFAS-Einzelsubstanzen im AOF-Gesamtverfahren nicht möglich, da das AOF ein Summenparameter ist. In Abbildung 28 ist die Wiederfindung von Fluorid der PFAS-Kombinationslösungen 1 und 2 im AOF-Gesamtverfahren kombiniert dargestellt. Diese Darstellung wurde aus den in Tabelle 23 und 24 gezeigten Ergebnissen erstellt.

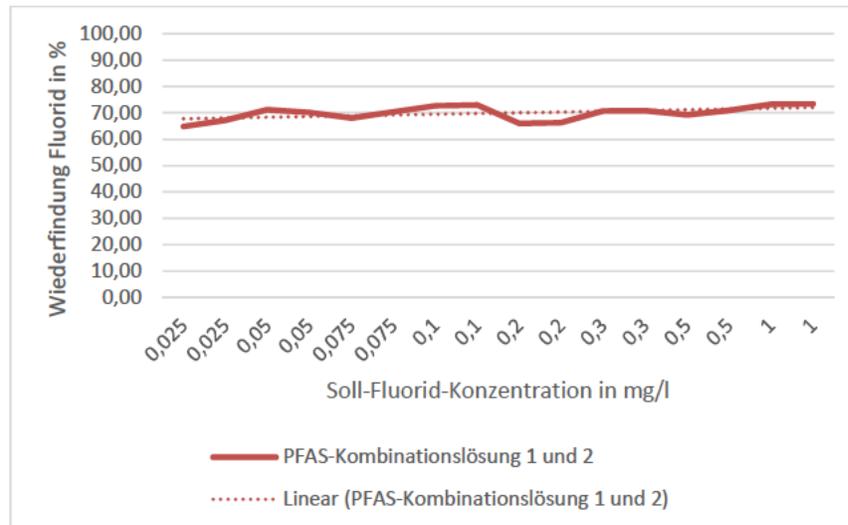


Abbildung 28: Wiederfindung von Fluorid der PFAS-Kombinationslösung 1 und 2 im AOF-Gesamtverfahren

Ähnlich wie bei den PFAS-Einzelstandards befindet sich die Fluorid-Wiederfindung der PFAS-Kombinationslösungen im AOF-Gesamtverfahren bei ca. 70%. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Trendlinie der Abbildung 28 wieder. Es ist außerdem kein eindeutiger Einbruch der Fluorid-Wiederfindung zu erkennen, was daher zunächst nicht auf einen Durchbruch der Aktivkohle hindeutet.

Um den Durchbruch genauer untersuchen zu können und insbesondere auf die einzelnen PFAS zurückführen zu können, wurde die Waschlösung nach Anreicherung der Kombinationslösungen an der Aktivkohle mittels LC-MS untersucht. Dafür wurde zunächst jeweils der gesamte Durchbruch an Fluorid ermittelt. Es konnte für die PFAS-Kombinationslösung 1 ein Durchbruch von 0,00212 mg/l Fluorid bei einer Fluorid-Sollkonzentration von 0,2 mg/l bis 0,02611 mg/l Fluorid bei einer Fluorid-Sollkonzentration von 1,0 mg/l ermittelt werden.

Insgesamt konnten bei der PFAS-Kombinationslösung 1 zwischen 1,06% und 2,62% Fluorid der jeweiligen Kombinationslösung in der Waschlösung wiedergefunden werden (siehe Tabelle 28). Für die PFAS-Kombinationslösung 2 konnte kein Durchbruch bei 0,025 mg/l Fluorid und 0,05 mg/l Fluorid festgestellt werden. Ab einer Fluorid-Konzentration der Kombinationslösung von 0,075 mg/l wurden zwischen 0,48 % und 1,30 % Fluorid der Kombinationslösung in der Waschlösung wiedergefunden (siehe Tabelle 29). Außerdem konnte man den prozentualen Anteil der einzelnen PFAS am jeweiligen gesamten Fluorid-Durchbruch bestimmen. Dies wurde in Abbildung 29 graphisch dargestellt.

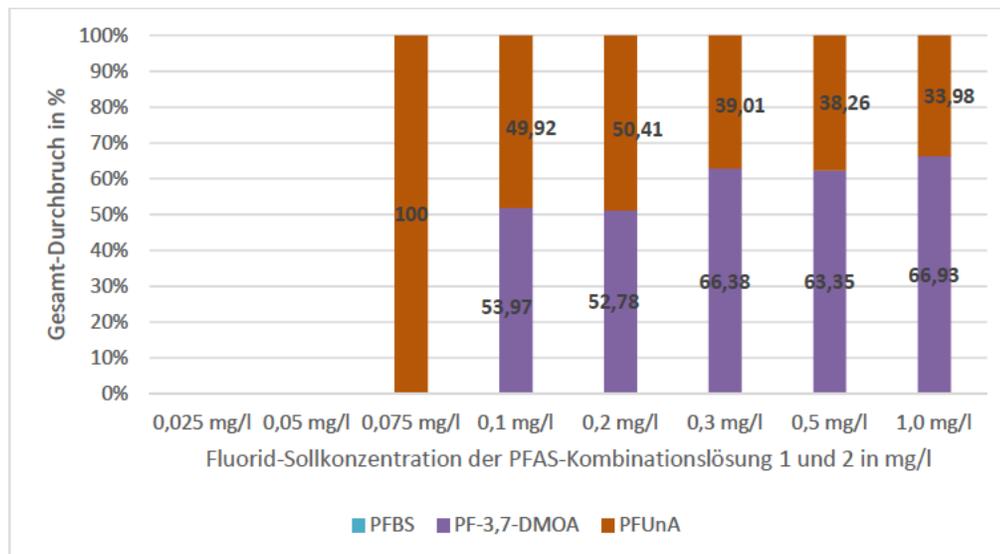


Abbildung 29: Prozentualer Anteil der einzelnen PFAS am gesamten Fluorid-Durchbruch der PFAS-Kombinationslösung 1 und 2

In Abbildung 29 wird erneut erkennbar, dass bei einer Fluorid-Konzentration von 0,025 mg/l und 0,05 mg/l kein Durchbruch der Aktivkohle stattgefunden hat und alle PFAS an der Aktivkohle adsorbieren konnten. Zudem wird ersichtlich, dass PFBS zu keinem prozentualen Anteil in der Waschlösung wiedergefunden wurde. Dies bedeutet, dass PFBS bei allen Fluorid-Konzentrationen der Kombinationslösungen an der Aktivkohle adsorbieren konnte. Bei einer Fluorid-Konzentration von 0,075 mg/l kann man den Fluorid-Durchbruch zu 100% der PFUnA zuschreiben. Die PFUnA bricht daher in den Kombinationslösungen als erstes durch die Aktivkohle. Erst ab einer Fluorid-Konzentration von 0,1 mg/l wird

ebenso anteilig PF-3,7-DMOA in der Waschlösung festgestellt. Bei 0,1 mg/l Fluorid scheint das Verhältnis mit 53,97% PF-3,7-DMOA und 49,92% PFUnA noch relativ ausgeglichen. Jedoch kann man mit zunehmender Fluorid-Sollkonzentration beobachten, dass anteilig immer mehr PF-3,7-DMOA in der Waschlösung gefunden wird, als PFUnA. Letztendlich ist der Fluorid-Durchbruch bei 1,0 mg/l Fluorid zu 66,93 % von der PF-3,7-DMOA und zu 33,98 % von der PFUnA.

Die prozentuale Verteilung der PFAS am Fluorid-Durchbruch, sowie die Reihenfolge des Durchbruchs der PFAS, lassen sich mit den physikochemischen Eigenschaften der einzelnen PFAS begründen. Da PFBS eine kurzkettige, lineare Struktur aufweist (siehe Tabelle 1) gibt es kaum sterische Hinderung, wodurch PFBS durch hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen an die Aktivkohle vollständig adsorbieren kann und daher keinen prozentualen Anteil am festgestellten Durchbruch der PFAS-Kombinationslösungen hat. PFUnA ist mit einer molaren Masse von 564,09 g/mol und einer langen CF₂-Kette eine eher große PFAS. Daher ist bei einer Fluorid-Konzentration von 0,075 mg/l die sterische Hinderung der PFUnA zu groß und sie kann die Aktivkohle nicht weiter besetzen. Unerwartet ist jedoch, dass die PF-3,7-DMOA nicht auch bei 0,075 mg/l Fluorid einen prozentualen Anteil am Durchbruch zu verzeichnen hat, sondern erst bei 0,1 mg/l Fluorid. Die Ursache dafür ist unklar. Verdünnungsfehler durch die hohe Verdünnung der Proben vor der LC-MS und die damit einhergehende Messunsicherheit könnten dies begründen. In den Untersuchungen der Einzelstandards weist die PF-3,7-DMOA mit einer molaren Masse von 514,083 g/mol, einer langen CF₂-Kette und einem linear-verzweigten Aufbau die vermutlich größte sterische Hinderung unter den verschiedenen PFAS auf und im Gegensatz zur PFUnA war bei der PF-3,7-DMOA schon bei kleinsten Fluorid-Konzentrationen ein Durchbruch der Aktivkohle zu verzeichnen. Außerdem ist die PF-3,7-DMOA ab einer Fluorid-Konzentration der Kombinationslösungen von 0,1 mg/l immer prozentual mehr wiederzufinden, als die PFUnA. Dies stützt des Weiteren die These, dass die PF-3,7-DMOA vermutlich die größte sterische Hinderung aufweist und daher an der Aktivkohle am meisten durchbricht.

Grundsätzlich kann die Vermutung aus den Analysen der einzelnen PFAS-Standards mit der Analyse der PFAS-Kombinationslösungen weiter gefestigt werden. Es lässt sich erneut feststellen, dass kurzkettige und unverzweigte PFAS wie PFBS durch den Anreicherungsschritt an der Aktivkohle adsorbiert und somit im weiteren Verlauf des AOF-Gesamtverfahrens bestimmt werden können. Langkettige, verzweigte PFAS wie PUnA und PF-3,7-DMOA hingegen weisen eine zu große sterische Hinderung auf, um in ihrer Gesamtheit an der Aktivkohle adsorbieren zu können. Daher werden solche Verbindungen im AOF nicht vollständig erfasst, was den Summenparameter AOF und das angewandte AOF-Gesamtverfahren im Hinblick auf die Erfassung von PFAS-Verbindungen im Allgemeinen in Frage stellt.

7 Ausblick

Zunächst sollten bisherige Ergebnisse durch Wiederholung der durchgeführten Analysen abgesichert werden. Die Untersuchung der Wiederfindung weiterer PFAS im AOF-Gesamtverfahren wäre sinnvoll. Dabei sollte bei der Auswahl der zu untersuchenden PFAS erneut sowohl auf die Molekülgröße, als auch auf die Struktur geachtet werden, weil in dieser Arbeit Auswirkungen dieser Eigenschaften auf die Wiederfindungsraten dieser Verbindungen im AOF-Gesamtverfahren vermutet und teilweise bewiesen wurden. Da bislang vor allem PFAS mit einer relativ großen Molekülgröße von bis zu 564,09 g/mol untersucht wurden, sollte man weiterführend auch PFAS mit kleinerer Molekülgröße untersuchen. Dafür würde sich beispielsweise die Perfluor-n-pentansäure (PFPeA) mit einer Molekülgröße von 264,05 g/mol besonders gut eignen. Zudem sollten PFAS auf deren WFR untersucht werden, welche ähnlich stark verzweigt sind, wie die PF-3,7-DMOA, um Hypothesen hinsichtlich der Auswirkung der Struktur von PFAS auf die Wiederfindung im AOF-Gesamtverfahren weiterhin zu validieren. Dafür wären z.B. Fluortelomeralkohole besonders interessant, da sie nicht nur meist eine besonders lange CF_2 -Kettenlänge aufweisen, sondern durch eine mögliche Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen eine Ringstruktur einnehmen können (Buck et al., 2011). Um die Ergebnisse zur Wiederfindung von PFAS beim Summenparameter AOF weiterhin verifizieren zu können, gilt es außerdem abzuklären, inwiefern die Zersetzungstemperaturen der jeweiligen PFAS in Abhängigkeit von der molaren Masse ebenfalls einen Einfluss auf die Wiederfindung dieser im AOF-Gesamtverfahren haben. Hinsichtlich der Untersuchung des Durchbruchs der Aktivkohle im Anreicherungsschritt würde es sich außerdem zukünftig anbieten, im AOF-Gesamtverfahren kleinere Fluorid-Konzentrationsschritte der Standards zu wählen, da bei den gewählten Fluorid-Konzentrationsschritten von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l im AOF-Gesamtverfahren meist kein Durchbruch erkennbar war. Zudem könnte der Durchbruch der PFAS-Standards an der Aktivkohle bei der Verwendung von Triplexsäulen im Anreicherungsschritt untersucht werden.

8 Zusammenfassung und Fazit

Abschließend lässt sich sagen, dass eine allgemeine Aussage zum Verhalten von PFAS im AOF-Gesamtverfahren bezüglich deren Wiederfindung und der Besetzung der Aktivkohle im Anreicherungsschritt sehr schwierig ist. Aufgrund der zahlreichen Besonderheiten jeder einzelnen PFAS hinsichtlich ihrer Molekülgröße und Struktur ergeben sich nahezu für jede PFAS spezielle physikochemische Eigenschaften. Diese wiederum bringen beeinflussende Faktoren, wie sterische Hinderung und strukturelle Besonderheiten der Moleküle, mit sich, welche den Anreicherungsschritt hinsichtlich der Sorptionsmechanismen der PFAS bei der Anreicherung an der Aktivkohle tiefgreifend beeinflussen.

Die Untersuchungen der einzelnen PFAS-Standards haben gezeigt, dass sich die Wiederfindungsraten der PFAS im AOF durchgängig im Bereich von 55% bis 75% befinden. Allein anhand der untersuchten Fluorid-Konzentrationsschritte der PFAS-Standards von 0,05 mg/l bis 0,5 mg/l kann kein eindeutiger Einbruch der Wiederfindung und somit Durchbruch der Aktivkohle bei der Anreicherung erkannt werden. Die Fluorid-Konzentrationsschritte sind vermutlich zu groß gewählt worden, um einen Durchbruch im AOF erkennen zu können. Ein geringer Durchbruch der Aktivkohle ist bei großen Fluorid-Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren bezüglich der Wiederfindung nur schwer von Messunsicherheiten zu unterscheiden. Erst bei einer Analyse der Standards von PFUnA und PF-3,7-DMOA in kleinschrittigeren Fluorid-Konzentrationsbereichen konnte ein stetiger Durchbruch der Aktivkohle im AOF-Gesamtverfahren nachgewiesen werden. PFBS zeigte durchgehend keinen Durchbruch und wurde daher bei der weiterführenden Untersuchung in kleinschrittigeren Fluorid-Konzentrationsbereichen ausgelassen. In Verbindung mit den Ergebnissen der LC-MS Untersuchung der Waschlösungen nach dem Anreicherungsschritt ist es gelungen, spezifische Aussagen zur Sorption der PFAS an der Aktivkohle abzuleiten. PFUnA bricht ab einer Fluorid-Konzentration des Standards von 0,5 mg/l bei der Aktivkohle durch, wobei ab dort mit zunehmender Fluorid-Konzentration der Durchbruch stetig zunimmt. PF-3,7-DMOA hat in diesen

Untersuchungen den größten Durchbruch der Aktivkohle zu verzeichnen. Ab 0,05 mg/l Fluorid gibt es einen Durchbruch der Aktivkohle, was sich bis 10 mg/l Fluorid stetig steigert. Dies bestätigt sich auch in der Analyse der PFAS-Kombinationslösungen. Zunächst wurden die PFAS-Kombinationslösungen, ähnlich wie bei den einzelnen PFAS-Standards, zu ca. 70 % im AOF-Gesamtverfahren wiedergefunden. Auch bei den PFAS-Kombinationslösungen ließ sich für PFBS kein Durchbruch erkennen, während PUnA und PF-3,7-DMOA an der Aktivkohle durchgebrochen sind. Anteilig wurde PF-3,7-DMOA wieder am meisten in der Waschlösung gefunden und hatte daher den größten Durchbruch zu verzeichnen.

Dieses beobachtete Sorptionsverhalten konnte mit den physikochemischen Eigenschaften der PFAS begründet werden. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette und Größe des Moleküls bei den PFAS entsteht eine wachsende räumliche Hinderung (Held, Reinhard, 2020). Die kleinste und kürzeste PFAS in dieser Studie ist PFBS mit einer kurzen CF_2 -Kette und geradem Aufbau (siehe Tabelle 1). Aufgrund dieser Eigenschaften kann PFBS nahezu in jedem Schritt der Fluorid-Konzentration an die Aktivkohle gebunden werden, da die räumliche Hinderung minimal ist. Bei PUnA hingegen handelt es sich um eine größere und längere PFAS mit einer langen CF_2 -Kette und geradem Aufbau (siehe Tabelle 1). Daher wird bei einer Fluorid-Konzentration von 0,5 mg/l gemäß dem Standard eine zu starke räumliche Behinderung beobachtet. Die Aktivkohle ist bereits vollständig besetzt und PUnA kann nicht weiter adsorbieren. Dies führt dazu, dass ab einer Fluorid-Konzentration von 0,5 mg/l ein Durchbruch an der Aktivkohle auftritt und PUnA in der Waschlösung nachgewiesen wird. Für PF-3,7-DMOA, mit einer langen CF_2 -Kette und einer verzweigten linearen Struktur (siehe Tabelle 1), ist die räumliche Hinderung aufgrund ihrer starken Verzweigung und der langen CF_2 -Kette am höchsten. Selbst bei einer sehr niedrigen Fluorid-Konzentration von 0,05 mg/l kann PF-3,7-DMOA nicht vollständig an der Aktivkohle adsorbieren und passiert sie stattdessen. Daher wird PF-3,7-DMOA in jeder Stufe der Fluorid-Konzentration gemäß dem Standard in der Waschlösung wiedergefunden.

Die Erkenntnis besagt, dass die Wiederfindung von PFAS im gesamten AOF-Verfahren begrenzt ist. Kurzkettige, lineare PFAS können im Anreicherungsschritt an der Aktivkohle adsorbiert werden und anschließend im weiteren Verlauf des AOF-Verfahrens quantifiziert werden. Im Gegensatz dazu weisen langkettige, verzweigte PFAS aufgrund ihrer starken sterischen Hinderung eine eingeschränkte Fähigkeit zur vollständigen Adsorption an der Aktivkohle auf, wodurch solche Verbindungen nicht vollständig erfasst werden können. Die OECD-Veröffentlichung von 2018 nennt eine Registrierung von 4.730 verschiedenen PFAS-Verbindungen mit einer CAS-Nummer. Unter diesen Verbindungen haben beispielsweise Fluortelomeralkohole eine weit längere CF_2 -Kette als die untersuchten PFAS-Standards. Bei PFAS mit einer Kohlenstoffkettenlänge von mehr als 8 C-Atomen kann sich auch eine Helixstruktur bilden. Diese Helixform weist eine höhere Elektronendichte auf als eine lineare Molekülkette, was zu einer Veränderung der physikochemischen Eigenschaften führt, einschließlich erhöhter sterischer Hinderung. Es ist daher zu erwarten, dass noch weitere PFAS im gesamten AOF-Verfahren nicht erfasst werden können. In Anbetracht dieser Umstände ist die Aussagekraft des Summenparameters AOF und des AOF-Gesamtverfahrens, nach den in dieser Arbeit durchgeführten Analysen im Hinblick auf die Erfassung von PFAS im Allgemeinen fraglich.

Literaturverzeichnis

Lange F (2016). *Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters „EOF“ für Boden und weitere Feststoffmatrices*. DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Statuskolloquium Umweltforschung Baden-Württemberg 2016: 1-3.

NDR (2023). „Jahrhundertgift“ PFAS überall zu finden – auch in Hamburg. https://www.ndr.de/fernsehen/sendungen/hamburg_journal/Jahrhundertgift-PFAS-ueberall-zu-finden-auch-in-Hamburg,hamj132208.html . (Letzter Zugriff 17.08.2023)

Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SP (2011). *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins*. Integr Environ Assess Manag 7 (4): 513–541. Assess Manag 7 (4): 513-541.

DIN 38409-59 2022-10 (2022). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 59: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H59).

EEA (European Environmental Commission) (2019). *Emerging chemical risks in Europe – ‘PFAS’*. <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe/emerging-chemical-risks-in-europe> (Letzter Zugriff 17.08.2023)

Engelmeier S (2019). *Entwicklung eines Bestimmungsverfahrens zur summarischen Erfassung von Organofluorverbindungen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung, Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung, Bachelorarbeit: 1-24.

Fent K (2013): *Ökotoxikologie*. 4. Auflage: Georg Thieme Verlag: 220-221, 248-250.

Gellrich, V. (2014): *Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen. <http://docplayer.org/14112233-Sorption-und-verbreitung-per-und-polyfluorierter-chemikalien-pfas-in-wasser-und-boden.html> (Letzter Zugriff 11.08.2023).

Held T, Reinhard M, (2020). *Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen. Anhang A: Relevante Stoffeigenschaften*. Arcadis Germany GmbH, Darmstadt: 31-47.

Higgins, C.P., Luthy, R.G. (2006): *Sorption of perfluorinated surfactants on sediments*. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 7251-7256.

Johnson, R.L., Anschutz, A.J. Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007): *The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces*. J. Chem. Eng. Data 52, 1165-1170.

Kurreck J, Engels J, Lottspeich F (2021): *Bioanalytik*. 4. Auflage: Springer-Verlag GmbH Deutschland: 156-158, 410.

Li, L., Oliver, D.P., Kookana, R.S. (2018): *A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*. Science of the Total Environment 628–629, 110–120.

Liu, J., Lee, L.S. (2007): *Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils*. Environ. Sci. Tech-nol. 41, 5357-5362.

OECD (2014): *OECD Portal on Perfluorinated Compounds*. <http://www.oecd.org/ehs/pfc/> (Letzter Zugriff 11.08.2023).

OECD (2018). *Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*. [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JMMONO\(2018\)7&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JMMONO(2018)7&doclanguage=en). (Letzter Zugriff 17.08.2023)

Pereira, H.C., Ullberg, M., Kleja, D.B., Gustafsson, J.P., Ahrens, L. (2017): *Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon - Effect of cation composition and pH*. Chemosphere 207, 183-191.

Schneider P, Neitzel PL, Schaffrath M, Schlumprecht H (2003). *Leitbildorientierte physikalisch-chemische Gewässerbewertung–Referenzbedingungen und Qualitätsziele*. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 200 24 226 UBA-FB 000322, Texte 15- 03. ISSN 0722-186X

Söhlmann R, Striegel G, Lange, FT (2018). *Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden in Mittelbaden*. Mitt Umweltchem Ökotox 2018 (4): 89–91.

von Abercron E (2020). *Bestimmung von summarisch erfassbaren organisch gebundenen Halogenen in wässrigen Umweltproben mittels Hochtemperaturverbrennung und ionenchromatographischer Analyse (CIC) – Vergleich mit der LC-MS/MS-Einzelstoffanalytik unter Berücksichtigung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)*. Gießen, Justus Liebig Universität, Biologie und Chemie, Dissertation: 1-21.

Wefers H, Cameron P (2015). *Praktisch, langlebig und giftig: Organische Fluorverbindungen in Alltagsprodukten, in der Umwelt und im menschlichen Körper: Bewertung und Konsequenzen für Politik und VerbraucherInnen*. Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V: 8-62.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 17.08.2023



Tim Benad

Anhang**Anhang 1****Tabelle 30: Zur Anreicherung genutzte Volumina/Konzentrationsschritte der PFBS**

Volumen in µl der PFBS-Standardlösung zur Anreicherung (20 mg/l)	AOF in mg/l	Erwarteter Messwert IC in mg/l
250	0,05	0,5
500	0,1	1
1000	0,2	2
1500	0,3	3
2500	0,5	5

Tabelle 31: Zur Anreicherung genutzte Volumina/Konzentrationsschritte der PF-3,7-DMOA

Volumen in µl der PF-3,7-DMOA-Standardlösung (20 mg/l)	AOF in mg/l	Erwarteter Messwert IC in mg/l
250	0,05	0,5
500	0,1	1
1000	0,2	2
1500	0,3	3
2500	0,5	5

Tabelle 32: Zur Anreicherung genutzte Volumina/Konzentrationsschritte der PFUnA

Volumen in µl der PFUnA-Standardlösung (20 mg/l)	AOF in mg/l	Erwarteter Messwert IC in mg/l
250	0,05	0,5
500	0,1	1
1000	0,2	2
1500	0,3	3
2500	0,5	5

Tabelle 33: Zur Anreicherung genutzte Volumina der kleineren Konzentrationsschritte der PFUnA

Volumen in µl der Perfluor-n-undecansäure-Standardlösung (20 mg/l)	AOF in mg/l	Erwarteter Messwert IC in mg/l
1500	0,3	3
2000	0,4	4
2500	0,5	5
3000	0,6	6
3500	0,7	7

Tabelle 34: Zur Anreicherung genutzte Volumina der kleineren Konzentrationsschritte der PF-3,7-DMOA

Volumen in µl der PF-3,7-DMOA-Standardlösung (20 mg/l)	AOF in mg/l	Erwarteter Messwert IC in mg/l
1500	0,3	3
2000	0,4	4
2500	0,5	5
3000	0,6	6
3500	0,7	7

Tabelle 35: Zur Anreicherung genutzte Volumina der PFAS-Kombinationslösung 1

Jeweiliges Volumen in µl der drei PFAS-Standardlösungen (20 mg/l) zu gleichen Anteilen	AOF in mg/l	Messwert Fluorid IC in mg/l
333	0,2	2
500	0,3	3
833	0,5	5
1667	1	10

Tabelle 36: Zur Anreicherung genutzte Volumina der PFAS-Kombinationslösung 2

Jeweiliges Volumen in µl der drei PFAS-Standardlösungen (20 mg/l) zu gleichen Anteilen	AOF in mg/l	Messwert Fluorid IC in mg/l
41,67	0,025	0,25
83,33	0,05	0,5
125	0,075	0,75
166,67	0,1	1

Anhang 2

Tabelle 37: Ergebnisse und Rohdaten der FBS im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-FBS Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung FBS in mg/l	Wiederfindungsrate FBS in %
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,108	0,0108	0,0797	108,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,103	0,0103	0,0760	103,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,103	0,0103	0,0760	103,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,106	0,0106	0,0782	106,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,101	0,0101	0,0745	101,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,103	0,0103	0,0760	103,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,091	0,0091	0,0671	91,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,105	0,0105	0,0774	105,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,095	0,0095	0,0701	95,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,108	0,0108	0,0797	108,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,095	0,0095	0,0701	95,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,092	0,0092	0,0679	92,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,101	0,0101	0,0745	101,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,1	0,0100	0,0738	100,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,101	0,0101	0,0745	101,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,099	0,0099	0,0730	99,00

AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,105	0,0105	0,0774	105,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,106	0,0106	0,0782	106,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,106	0,0106	0,0782	106,00
AOF Std. FBS (0,01 mg/l Fluorid)	0,01	0,0738	20	0,107	0,0107	0,0789	107,00

Tabelle 38: Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFUnA_1 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PFUnA-Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	Wiederfindungsrate PFUnA in %
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7070	20	3,511	0,3511	0,4964	70,22
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7070	20	3,535	0,3535	0,4998	70,70
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4242	20	2,597	0,2597	0,3672	86,57
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4242	20	2,503	0,2503	0,3539	83,43
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2828	20	1,809	0,1809	0,2558	90,45
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2828	20	1,812	0,1812	0,2562	90,60
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1414	20	0,824	0,0824	0,1165	82,40
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1414	20	0,815	0,0815	0,1152	81,50
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0707	20	0,35	0,0350	0,0495	70,00
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0707	20	0,32	0,0320	0,0452	64,00

Tabelle 39: Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PFUnA- Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	Wiederfindungsrate PFUnA in %
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,5000	0,7070	20	3,651	0,3651	0,5162	73,02
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,5000	0,7070	20	3,574	0,3574	0,5053	71,48
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,3000	0,4242	20	2,225	0,2225	0,3146	74,17
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,3000	0,4242	20	2,222	0,2222	0,3142	74,07
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2000	0,2828	20	1,338	0,1338	0,1892	66,90
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,2000	0,2828	20	1,391	0,1391	0,1967	69,55
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1000	0,1414	20	0,691	0,0691	0,0977	69,10
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,1000	0,1414	20	0,685	0,0685	0,0969	68,50
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0500	0,0707	20	0,288	0,0288	0,0407	57,60
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,0500	0,0707	20	0,28	0,0280	0,0396	56,00

Tabelle 40: Ergebnisse und Rohdaten der zweiten Analyse der PFUnA_2 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PFUnA- Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	Wiederfindungsrat e in %
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7070	20	3,914	0,3914	0,5534	78,28
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7070	20	3,948	0,3948	0,5582	78,96
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4242	20	2,414	0,2414	0,3413	80,47
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4242	20	2,379	0,2379	0,3364	79,30
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2828	20	1,434	0,1434	0,2028	71,70
AOF Std. PFUnA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2828	20	1,373	0,1373	0,1941	68,65
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1414	20	0,685	0,0685	0,0969	68,50
AOF Std. PFUnA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1414	20	0,707	0,0707	0,1000	70,70
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0707	20	0,3	0,0300	0,0424	60,00
AOF Std. PFUnA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0707	20	0,295	0,0295	0,0417	59,00

Tabelle 41: Ergebnisse und Rohdaten der PFUnA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PFUnA- Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFUnA in mg/l	Wiederfindungsrate PFUnA in %
AOF Std. PFUnA (0,7mg/l Fluorid)	0,7000	0,9897	20	4,984	0,4984	0,7047	71,20
AOF Std. PFUnA (0,7mg/l Fluorid)	0,7000	0,9897	20	4,871	0,4871	0,6887	69,59
AOF Std. PFUnA (0,6mg/l Fluorid)	0,6000	0,8483	20	4,181	0,4181	0,5912	69,68
AOF Std. PFUnA (0,6mg/l Fluorid)	0,6000	0,8483	20	3,94	0,3940	0,5571	65,67
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,5000	0,7070	20	4,024	0,4024	0,5690	80,48
AOF Std. PFUnA (0,5mg/l Fluorid)	0,5000	0,7070	20	3,881	0,3881	0,5487	77,62
AOF Std. PFUnA (0,4mg/l Fluorid)	0,4000	0,5656	20	3,15	0,3150	0,4454	78,75
AOF Std. PFUnA (0,4mg/l Fluorid)	0,4000	0,5656	20	3,06	0,3060	0,4327	76,50
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,3000	0,4242	20	2,349	0,2349	0,3321	78,30
AOF Std. PFUnA (0,3mg/l Fluorid)	0,3000	0,4242	20	2,433	0,2433	0,3440	81,10

Tabelle 42: Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFBS_1 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PFBS Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFBS in mg/l	Wiederfindungsrate PFBS in %
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,8776	20	6,654	0,6654	1,1679	133,08
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,8776	20	6,542	0,6542	1,1482	130,84
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,5265	20	3,898	0,3898	0,6842	129,93
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,5265	20	3,886	0,3886	0,6821	129,53
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,3510	20	2,57	0,2570	0,4511	128,50
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,3510	20	2,615	0,2615	0,4590	130,75
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,10	0,1755	20	1,01	0,1010	0,1773	101,00
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,10	0,1755	20	1,304	0,1304	0,2289	130,40
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,05	0,0878	20	0,714	0,0714	0,1253	142,80
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,05	0,0878	20	0,701	0,0701	0,1230	140,20

Tabelle 43: Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PFBS_2 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PFBS Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFBS in mg/l	Wiederfindungsrate PFBS in %
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,8776	20	3,463	0,3463	0,6078	69,26
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,8776	20	3,495	0,3495	0,6134	69,90
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,5265	20	2,031	0,2031	0,3565	67,70
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,5265	20	2,058	0,2058	0,3612	68,60
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,3510	20	1,373	0,1373	0,2410	68,65
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,3510	20	1,413	0,1413	0,2480	70,65
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,10	0,1755	20	0,744	0,0744	0,1306	74,40
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,10	0,1755	20	0,72	0,0720	0,1264	72,00
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,05	0,0878	20	0,366	0,0366	0,0642	73,20
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,05	0,0878	20	0,374	0,0374	0,0656	74,80

Tabelle 44: Ergebnisse und Rohdaten der zweiten Analyse der PFBS_2 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PFBS Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PFBS in mg/l	Wiederfindungsrate PFBS in %
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,8776	20	3,666	0,3666	0,6434	73,32
AOF Std. PFBS (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	0,8776	20	3,673	0,3673	0,6447	73,46
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,5265	20	2,126	0,2126	0,3731	70,87
AOF Std. PFBS (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	0,5265	20	2,169	0,2169	0,3807	72,30
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,3510	20	1,442	0,1442	0,2531	72,10
AOF Std. PFBS (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	0,3510	20	1,42	0,1420	0,2492	71,00
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,10	0,1755	20	0,822	0,0822	0,1443	82,20
AOF Std. PFBS (0,1 mg/l Fluorid)	0,10	0,1755	20	0,789	0,0789	0,1385	78,90
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,05	0,0878	20	0,422	0,0422	0,0741	84,40
AOF Std. PFBS (0,05 mg/l Fluorid)	0,05	0,0878	20	0,415	0,0415	0,0728	83,00

Tabelle 45: Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PF-3,7-DMOA_1 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF- 3,7-DMOA in mg/l	Wiederfindungsrate PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	7,018	0,7018	0,9995	140,36
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	7,061	0,7061	1,0056	141,22
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	3,853	0,3853	0,5487	128,43
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	3,817	0,3817	0,5436	127,23
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2848	20	2,474	0,2474	0,3523	123,70
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2848	20	2,45	0,2450	0,3489	122,50
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1424	20	1,21	0,1210	0,1723	121,00
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1424	20	1,179	0,1179	0,1679	117,90
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0712	20	0,546	0,0546	0,0778	109,20
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0712	20	0,554	0,0554	0,0789	110,80

Tabelle 46: Ergebnisse und Rohdaten der zweiten Analyse der PF-3,7-DMOA_1 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF- 3,7-DMOA in mg/l	Wiederfindungsrate PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	6,415	0,6415	0,9136	128,30
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	6,248	0,6248	0,8898	124,96
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	3,664	0,3664	0,5218	122,13
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	3,707	0,3707	0,5280	123,57
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2848	20	2,358	0,2358	0,3358	117,90
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2848	20	2,499	0,2499	0,3559	124,95
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1424	20	1,145	0,1145	0,1631	114,50
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1424	20	1,123	0,1123	0,1599	112,30
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0712	20	0,562	0,0562	0,0800	112,40
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0712	20	0,579	0,0579	0,0825	115,80

Tabelle 47: Ergebnisse und Rohdaten der ersten Analyse der PF-3,7-DMOA_2 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF- 3,7-DMOA in mg/l	Wiederfindungsrate PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	3,384	0,3384	0,5133	72,09
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	3,318	0,3318	0,5073	71,25
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	1,941	0,1941	0,3022	70,73
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	1,939	0,1939	0,2948	69,01
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2848	20	1,314	0,1314	0,2022	70,99
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,2mg/l Fluorid)	0,20	0,2848	20	1,296	0,1296	0,2062	72,40
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1424	20	0,671	0,0671	0,0991	69,60
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,1mg/l Fluorid)	0,10	0,1424	20	0,634	0,0634	0,0926	65,00
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0712	20	0,31	0,0310	0,0451	63,28
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,05mg/l Fluorid)	0,05	0,0712	20	0,305	0,0305	0,0442	62,13

Tabelle 48: Ergebnisse und Rohdaten der PF-3,7-DMOA_2 in kleineren Konzentrationsschritten im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Soll-PF-3,7-DMOA Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung PF- 3,7-DMOA in mg/l	Wiederfindungsrate PF-3,7-DMOA in %
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,7mg/l Fluorid)	0,70	0,9969	20	4,721	0,4721	0,6724	67,44
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,7mg/l Fluorid)	0,70	0,9969	20	4,731	0,4731	0,6738	67,59
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,6mg/l Fluorid)	0,60	0,8545	20	3,951	0,3951	0,5627	65,85
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,6mg/l Fluorid)	0,60	0,8545	20	3,871	0,3871	0,5513	64,52
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	3,481	0,3481	0,4958	69,62
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,5mg/l Fluorid)	0,50	0,7121	20	3,461	0,3461	0,4929	69,22
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,4mg/l Fluorid)	0,40	0,5697	20	3,001	0,3001	0,4274	75,03
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,4mg/l Fluorid)	0,40	0,5697	20	2,981	0,2981	0,4246	74,53
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	2,211	0,2211	0,3149	73,70
AOF Std. PF-3,7- DMOA (0,3mg/l Fluorid)	0,30	0,4273	20	2,161	0,2161	0,3078	72,03

Tabelle 49: Ergebnisse und Rohdaten der PFAS-Kombinationslösung 1 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung Fluorid in %
PFAS-Kombinationslösung (1,0 mg/l Fluorid)	1,00	20	7,339	0,7339	73,39
PFAS-Kombinationslösung (1,0 mg/l Fluorid)	1,00	20	7,324	0,7324	73,24
PFAS-Kombinationslösung (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	20	3,545	0,3545	70,90
PFAS-Kombinationslösung (0,5 mg/l Fluorid)	0,50	20	3,464	0,3464	69,28
PFAS-Kombinationslösung (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	20	2,125	0,2125	70,83
PFAS-Kombinationslösung (0,3 mg/l Fluorid)	0,30	20	2,123	0,2123	70,77
PFAS-Kombinationslösung (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	20	1,326	0,1326	66,30
PFAS-Kombinationslösung (0,2 mg/l Fluorid)	0,20	20	1,32	0,1320	66,00

Tabelle 50: Ergebnisse und Rohdaten der der PFAS-Kombinationslösung 2 im AOF-Gesamtverfahren

Probe	Soll-Fluorid Konzentration in mg/l	Standardlösung Konzentration in mg/l	Fluorid mg/l	AOF in mg/l	Wiederfindung Fluorid in %
PFAS-Kombinationslösung (0,1 mg/l Fluorid)	0,100	20	0,73	0,0730	73,00
PFAS-Kombinationslösung (0,1 mg/l Fluorid)	0,100	20	0,727	0,0727	72,70
PFAS-Kombinationslösung (0,075 mg/l Fluorid)	0,075	20	0,528	0,0528	70,40
PFAS-Kombinationslösung (0,075 mg/l Fluorid)	0,075	20	0,51	0,0510	68,00
PFAS-Kombinationslösung (0,05 mg/l Fluorid)	0,050	20	0,351	0,0351	70,20
PFAS-Kombinationslösung (0,05 mg/l Fluorid)	0,050	20	0,356	0,0356	71,20
PFAS-Kombinationslösung (0,025 mg/l Fluorid)	0,025	20	0,168	0,0168	67,20
PFAS-Kombinationslösung (0,025 mg/l Fluorid)	0,025	20	0,162	0,0162	64,80