

---

# Entwicklung einer schnellen analytischen Methode zur Quantifizierung von per- und polyfluorierten Tensiden

---

Von der Fakultät 4 (Mathematik und Naturwissenschaften)

der Bergischen Universität Wuppertal

genehmigte Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

- Doktor der Naturwissenschaften -

(Dr. rer. nat)



**BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL**

vorgelegt von

**Patrick Schlenger**

Master of Science aus Solingen

Eichenau im Juni 2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20191210-105639-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20191210-105639-5>]

DOI: 10.25926/xeba-vn25

[<https://doi.org/10.25926/xeba-vn25>]

---

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von  
Mai 2013 bis April 2017  
auf Anregung von Herrn  
PROF. DR. JOACHIM M. MARZINKOWSKI  
und wurde unter der Leitung von  
Herrn PROF. DR. HANS-WILLI KLING  
im Arbeitskreis *Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der  
Industrie & Analytische Chemie* angefertigt.

---

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen, als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Eichenau, den .....

.....

Patrick Schlenger

---

## Abstract

The analysis of per- and polyfluorinated compounds is challenging even today due to the low concentrations and the complex matrix. In this work it was an attempt to find a method to quantify these surfactants in a simple and robust way.

Sorption experiments with polyamide showed, that a quantitative adsorption of 10 different per- and polyfluorinated surfactants took place on the polymer surface. The adsorption occurs at weakly acidic conditions. The elution can be initiated by using basic solutions. Experiments by the addition of matrix compounds showed, that the recovery rate declines when the matrix concentration is increased. In comparison with conventional weak anion exchanging material the capacity is lower. The main conclusion could be, that during an experiment the usage of polyamide e.g. in filter materials should be avoided.

Experiments with PTFE as an adsorbing material showed, that a simple passage of an PFC-solution leads just to weak adsorption of long-chain surfactants.

When PTFE-powder is filled in HPLC-columns as a stationary phase, a strong increase of sorption could be observed for many perfluorinated compounds. Against expectation, the material was not selective for per- and polyfluorinated compounds. In addition, cationic and non-ionic surfactants also showed strong adsorption, so that a pre-step was necessary to distinguish between fluorinated and nonfluorinated compounds.

To quantify PFC, the Epton titration method was improved. By the replacement with a fluorescent dye, lower detection limits were observed. To eliminate the interruption by non-fluorinated surfactants several decomposition processes were examined. The oxidative fenton-mechanism was suitable to eliminate the non-fluorinated surfactants while PFC stayed unaffected. Comparative measurements with a spectrophotometer showed, that the detection limits were in the same range as the results obtained from the fluorescence experiments. In conclusion this method could be easily transferred to a low-level laboratory, because there are just a few requirements for chemicals and instruments.

# Danksagung

Im Folgenden möchte ich gerne einigen Personen danken, die diese Arbeit durch ihre Hilfe und Unterstützung ermöglicht haben:

Bei Herrn PROF. DR. HANS-WILLI KLING möchte ich mich für die Betreuung, sowie für die konstruktiven Diskussionen bedanken.

Herrn PROF. DR. JOACHIM M. MARZINKOWSKI danke ich für die interessante Themenstellung und für die Übernahme des Koreferats.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn DR. MARC CONSTAPEL für viele anregende Gespräche und für zahlreiche Korrekturen in dieser Arbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Frau ANNA HAJDUK, Herrn LUKAS WITTE, Herrn LEI DAI und Frau BIANCA WEGENER für ihre wertvolle Arbeit im Rahmen ihrer Forschungspraktika.

Zudem möchte ich dem ARBEITSKREIS MANAGEMENT CHEMISCHER PROZESSE für das gute Arbeitsklima danken.

Abschließend gilt ein großer Dank meinen Eltern, NORBERT und JUTTA SCHLENGER, die mich während meines Studiums und meiner Promotion stets unterstützt haben.

# Abkürzungsverzeichnis

<b>AFFF</b>	Aqueous Film Forming Foams
<b>AOF</b>	adsorbierbar organisch gebundenes Fluor
<b>AOP</b>	Advanced Oxidation Processes
<b>AOX</b>	adsorbierbar organisch gebundene Halogene
<b>CTAB</b>	Cetyltrimethylammoniumbromid
<b>DIPE</b>	Diisopropylether
<b>ESI</b>	Electrospray-Ionisation
<b>FTOH</b>	Fluortelomeralkohole
<b>MTBE</b>	Methyl-tertiär-butylether
<b>OSA</b>	Octansulfonsäure
<b>PFBA</b>	Perfluorbutansäure
<b>PFBS</b>	Perfluorbutansulfonsäure
<b>PFC</b>	Perfluorcarbone
<b>PFDe2A</b>	Perfluordecandicarbonsäure
<b>PFDo2A</b>	Perfluordodecandicarbonsäure
<b>PFHxA</b>	Perfluorhexansäure
<b>PFOA</b>	Perfluoroctansäure
<b>PFOc2A</b>	Perfluoroctandicarbonsäure
<b>PFOS</b>	Perfluoroctansulfonsäure

---

<b>PFT</b>	per- und polyfluorierte Tenside
<b>PDS</b>	Peroxodisulfat
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen
<b>R6G</b>	Rhodamin 6G
<b>SDBS</b>	Natriumdodecylbenzolsulfonat
<b>SDS</b>	Natriumdodecylsulfat
<b>SPE</b>	Festphasenextraktion
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>6:2-FTS</b>	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung und Zielsetzung</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
3.1	Tenside . . . . .	5
3.2	Per- und polyfluorierte Tenside . . . . .	6
3.2.1	Herstellungsverfahren . . . . .	8
3.2.2	Einsatzgebiete der Perfluortenside . . . . .	9
3.2.3	Umweltverhalten . . . . .	10
3.2.4	Toxizität und rechtliche Rahmenbedingungen . . . . .	13
3.2.5	Bestimmung von PFT . . . . .	15
3.2.6	Summarische Fluorbestimmung . . . . .	16
3.2.7	Tensidbestimmung nach Epton . . . . .	19
3.3	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie . . . . .	19
3.4	UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	21
3.5	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	23
3.5.1	Einsatz der Fluoreszenz zur Quantifizierung von PFT . . . . .	25
3.6	Polyamid . . . . .	25
3.6.1	Einsatz von Polyamid zur Anreicherung von PFT . . . . .	26
3.7	Polytetrafluorethylen . . . . .	26
3.7.1	Verwendung von PTFE als Sorptionsmittel . . . . .	27
3.8	Oxidative Verfahren . . . . .	27
3.8.1	Fenton-Reaktion . . . . .	29
3.8.2	Abbau von PFT durch oxidative Verfahren . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>33</b>
4.1	Analytische Methode zur Quantifizierung der verwendeten PFT . . . . .	34
4.1.1	Optimierung der massenspektrometrischen Methode . . . . .	34
4.1.2	Optimierung der chromatographischen Methode . . . . .	35

4.2	Festphasenextraktion von PFT auf Polyamid . . . . .	36
4.2.1	Einfluss des pH-Werts bei der Probenaufgabe . . . . .	37
4.2.2	Einfluss des Eluenten auf die Desorption . . . . .	42
4.2.3	Optimierung des Elutionsvolumens . . . . .	45
4.2.4	Rückhaltevermögen von PA-SPE . . . . .	46
4.2.5	Matrixeinflüsse . . . . .	47
4.2.5.1	SDS . . . . .	47
4.2.5.2	Octansulfonsäure . . . . .	48
4.2.5.3	Chrom (VI) . . . . .	49
4.2.5.4	Fluorid . . . . .	51
4.2.5.5	Oxalsäure . . . . .	52
4.2.5.6	Ammoniumsulfat . . . . .	53
4.2.6	Zusammenfassung . . . . .	54
4.3	Sorptionsversuche auf PTFE . . . . .	55
4.3.1	Sorption auf Spritzenfiltern aus PTFE . . . . .	55
4.3.1.1	Festphasenextraktion . . . . .	57
4.3.2	Resümee . . . . .	58
4.4	PFT-Bestimmung in Anlehnung an die Epton-Methode . . . . .	59
4.4.1	Auswahl des Farbstoffs . . . . .	59
4.4.1.1	Nilblau . . . . .	60
4.4.1.2	Astrazon-Orange . . . . .	64
4.4.1.3	Rhodamin 6G . . . . .	66
4.4.2	Optimierungen der Methode . . . . .	67
4.4.3	Spektren der Tensid-R6G-Komplexe . . . . .	69
4.4.4	Untersuchung von Puffersystemen . . . . .	70
4.5	Eliminierung von nichtfluorierten Tensiden . . . . .	72
4.5.1	Extraktion mit perfluorierten Lösemitteln . . . . .	72
4.5.2	Hydrolyse und thermischer Abbau . . . . .	72
4.5.3	Oxidativer Abbau . . . . .	73
4.5.3.1	Abbau mittels Peroxodisulfat . . . . .	75
4.5.3.2	Abbau mittels Wasserstoffperoxid . . . . .	79
4.5.3.3	Abbau mittels Fenton-Reaktion . . . . .	80
4.5.4	Methodenoptimierung der Fenton-Oxidation . . . . .	82
4.5.4.1	Quantifizierung der Peroxid-Zehrung . . . . .	82
4.5.4.2	Eliminierung weiterer Tensidklassen . . . . .	84
4.5.4.3	Versuche mit Tensidmischungen . . . . .	87

4.5.4.4	Aufschluss von Abwässern . . . . .	88
4.5.4.5	Einfluss von Metallsalzen . . . . .	92
4.5.5	Quantifizierung von PFT in Galvanik-Abwässern . . . . .	96
4.6	Bestimmung und Vergleich von Kenngrößen . . . . .	102
4.6.1	Bestimmung der Nachweisgrenzen (UV/VIS) . . . . .	102
4.6.2	Bestimmung der Nachweisgrenze (Fluoreszenz) . . . . .	102
4.6.3	Vergleich mit bestehenden Verfahren . . . . .	106
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>110</b>
7.1	Geräteparameter HPLC QTOF . . . . .	110
7.2	Chemikalien . . . . .	110
7.3	Sorptionsversuche auf Polyamid . . . . .	113
7.3.1	Versuchsdurchführung PA-SPE . . . . .	113
7.4	Sorptionsversuche auf Teflon . . . . .	113
7.4.1	Versuche mit Spritzenfiltern . . . . .	113
7.4.2	PTFE-SPE-Kartuschen . . . . .	114
7.5	Farbstoffextraktionen . . . . .	114
7.6	Extinktionsmessungen . . . . .	114
7.7	Fluoreszenzmessungen . . . . .	114
7.8	Abbauversuche mit Peroxodisulfat . . . . .	115
7.9	Abbauversuche mittels Fenton-Oxidation . . . . .	115
7.10	Ionenpaarextraktion mit Ethylacetat . . . . .	115
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>116</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>

# 1 Einleitung

Der Einsatz von oberflächenaktiven Stoffen, sogenannten Tensiden, findet in vielen Bereichen des modernen Lebens statt. Alleine in Westeuropa beträgt der Gesamtverbrauch zurzeit etwa 2,5 Millionen Tonnen pro Jahr. Schon im Jahr 2500 v. Chr. wurden die Tenside in Form von Seifen auf Basis von natürlichen Ölen hergestellt. Der damalige Syntheseweg erfolgte über eine alkalische Hydrolyse von Fettsäureestern, die in Form von Triglyceriden zur Verfügung standen. Daraus wurden Fettsäuresalze gebildet, welche die gewünschten Tensideigenschaften aufweisen. Diese Syntheseroute wird auch heute noch auf dem Gebiet der Oleochemie genutzt. Inzwischen wurden moderne und leistungsfähigere Tenside entwickelt, die nicht mehr zwingend aus der Fettchemie stammen, sondern auch auf Basis von petrochemischen Edukten hergestellt werden. Da fossile Rohstoffquellen jedoch immer knapper werden, gibt es inzwischen das Bestreben, den Tensidbedarf über nachwachsende Rohstoffe zu decken.

In ihrem molekularen Aufbau bestehen Tenside aus einem polaren wasserlöslichen und einem unpolaren fettlöslichen Teil. Diese Struktur verleiht ihnen besondere Eigenschaften wie die Fähigkeit, die Oberflächen- und Grenzflächenspannung abzusinken. Infolgedessen können auch unpolare Komponenten wie Fette in wässrigen Systemen emulgiert werden.

Etwa die Hälfte der Tenside in Westeuropa wird für Waschmittel im Haushalt und im Gewerbe eingesetzt, um Fette und Schmutz von Textilien zu entfernen. Die andere Hälfte verteilt sich auf eine große Bandbreite an Verwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise die Kosmetik und die Pharmazie, die etwa 15 % ausmacht. Tenside werden im Bergbau als Flotationsmittel verwendet. Bei Farben und Lacken ermöglichen sie die Ausbildung einer stabilen Dispersion der Farbpartikel. Auch bei der Herstellung von Kunststoffen werden sie bei der Emulsions- und Suspensionspolymerisation eingesetzt. Außerdem finden Tenside als Lebensmittelzusatzstoff Verwendung, beispielsweise bei der Herstellung von Margarine um Wasser und Fett zu emulgieren. Ein kleiner Anteil wird bei Brandbekämpfungsmitteln eingesetzt, dort erfolgt der Zusatz von Tenside zu Löschmitteln, um durch einen stabilen Schaum das Feuer zu ersticken.

Eine spezielle Tensidklasse sind die per- und polyfluorierten Tenside (PFT), die aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften in besonderen Einsatzgebieten Verwendung finden.

Sie tragen wie die klassischen Tenside eine polare Kopfgruppe, unterscheiden sich jedoch im unpolaren Teil des Tensids, bei dem entweder alle oder nahezu alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt wurden. Diese Besonderheit verleiht dem Molekülteil sowohl hydro- als auch oleophobe Eigenschaften, was sie von klassischen nichtfluorierten Tensiden abgrenzt. Dieser Effekt wird z. B. zur Veredlung von Oberflächen und Textilien genutzt, um die Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen zu reduzieren.

Ein weiteres Einsatzgebiet dieser Verbindungen sind Galvaniken im Prozess der Verchromung. Hierbei werden PFT den Elektrolytlösungen zugegeben, da sie als Netzmittel dienen und die Aerosolbildung unterdrücken. Mittels elektrischem Strom werden unterschiedliche Metalle auf Werkstücken abgeschieden, um diese vor Korrosion zu schützen oder um ein bestimmtes Erscheinungsbild zu erhalten. Beim galvanischen Prozess läuft als Nebenreaktion die Elektrolyse von Wasser ab, was zur Bildung von gasförmigen Wasser- und Sauerstoff führt. Durch die entweichenden Gase bildet sich bei der Verchromung ein chromhaltiges Aerosol, das sich in der Umgebungsluft des Betriebs verteilt. Um dies zu verhindern, werden die PFT dem Elektrolyten zugesetzt, sodass die Oberflächenspannung abgesenkt und damit der Aerosolaustrag verringert wird. Aufgrund der chemisch sehr aggressiven Bedingungen sind hierfür nur die sehr stabilen PFT geeignet. Diese chemische Beständigkeit ist jedoch problematisch, wenn die Verbindungen nach der Verwendung in die Umwelt freigesetzt werden.

Ein biologischer Abbau findet in Kläranlagen nicht statt. Zudem findet eine Verteilung über Abwässer und die Flüsse bis in die Meere statt, sodass PFT weltweit gefunden werden. Bei vielen Lebewesen werden heute PFT nachgewiesen, da ein Transport durch die Nahrungskette stattfindet. Bei jedem Anstieg des Trophieniveaus ergeben sich höhere Konzentrationen und somit tritt eine Bioakkumulation ein.

Aufgrund dieser Eigenschaften wird inzwischen der Einsatz von einigen der PFT, wie die in der Galvanik eingesetzte Perfluorooctansulfonsäure, reglementiert, um eine weitere Freisetzung der PFT zu verhindern. Dies stellt die galvanischen Betriebe jedoch vor eine Herausforderung, da sich die perfluorierten Tenside nicht einfach substituieren lassen. Teilfluorierte Verbindungen wie das 6:2-FTS sind von der Regulierung bis heute nicht betroffen und dienen zurzeit als Ersatz für PFOS. Von diesem Ersatzstoff muss jedoch eine deutlich höhere Menge eingesetzt werden, um vergleichbare Eigenschaften der Elektrolytlösung zu erreichen. Dies führt letztlich zu höheren Konzentrationen von PFT im Abwasser. Die PFT werden aus den Abwässern mit geeigneten Methoden wie Ionenaustauschern oder Aktivkohle zum großen Teil entfernt. Jedoch sind diese Prozesse aufwändig und kostenintensiv, zudem muss das beladene Material der Problemmüllentsorgung zugeführt werden. Außerdem sollte eine regelmäßige Kontrolle der Effektivität dieser Filter

erfolgen, um einen Durchbruch frühzeitig erkennen zu können.

Die derzeitige Analytik dieser Verbindungen erfolgt mit einer Festphasenanreicherung der Analyten und anschließender Quantifizierung mittels HPLC-MS. Dieses Verfahren ist jedoch kostenintensiv und durch die immer weiter zunehmende Anzahl an per- und polyfluorierten Verbindungen wird die Einzelstoffbestimmung zu einer größer werdenden Herausforderung. Diese Methode steht jedoch den meisten Galvaniken vor Ort nicht zur Verfügung.

Seit etwa 20 Jahren wird daher versucht, eine DIN-Norm zu entwickeln, um die Bestimmung von Organofluorverbindungen als Summenparameter zu vereinheitlichen und zu vereinfachen. Diese beruht auf einer Verbrennung der angereicherten Analyten, die zur vollständigen Mineralisierung führt. Daran angeschlossen ist eine Ionenchromatographie, um den Gehalt der entstandenen Fluoridionen zu bestimmen. Daraus wird auf einen Summenparameter geschlossen. Diese Technik ist jedoch noch relativ neu und kaum verbreitet. Zudem sind die Anschaffungskosten der Geräte hoch, sodass diese Technik voraussichtlich als eine günstige und schnelle vor-Ort-Analytik nicht verwendet wird.

Daher gibt es seit längerem den Wunsch, die Analytik zu vereinfachen, um eine günstige vor-Ort-Analytik im Betrieb zu ermöglichen. Somit ließe sich z. B. die Effektivität der Filtermaßnahmen kontrollieren und es können rechtzeitig Maßnahmen ergriffen werden, die Emission der PFT in die Umwelt zu unterbinden.

Daher sollen effektive Methoden zur Extraktion und Anreicherung der PFT aus komplexen Proben untersucht und eine einfache Quantifizierungsmethode entwickelt werden. Ziel ist es, dass dieses Verfahren eine hohe Selektivität für PFT aufweist und sich zudem durch geringe Nachweisgrenzen auszeichnet. Es soll zudem störungsarm, schnell, günstig und robust sein.

## 2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Aufgrund der bereits in Kapitel 1 beschriebenen analytischen Probleme, sowohl der geringen Konzentration und der Mangel an einfachen Detektionsmethoden, ist es wünschenswert ein Verfahren zu entwickeln, mit dem die Konzentration der PFT in Prozess- und Abwässern schnell und zuverlässig bestimmt werden kann. Es sollte mit wenig instrumentellem Einsatz und einfach handhabbaren Schritten durchführbar sein, vergleichbar mit den Bestimmungsmethoden von Summenparametern, die heute in vielen Laboratorien etabliert sind. Zudem soll die Nachweisgrenze möglichst im unteren Mikrogramm-pro-Liter-Bereich liegen. Vor allem in Galvaniken besteht Interesse an diesem Verfahren, da die Konzentrationen von PFT in einigen Teilströmen in dieser Größenordnung bestimmt werden müssen.

Auf Basis von literaturbekannten Verfahren [1], denen es an der unzureichenden Selektivität für Perfluortenside mangelt, soll eine Methode entwickelt werden, die unbeeinflusst von nichtfluorierten Tensiden eine zuverlässige Quantifizierung der PFT ermöglicht. Dazu soll unter anderem untersucht werden, ob es Adsorbermaterialien gibt, die selektiv mit den PFT wechselwirken, um diese von den nichtfluorierten Tensiden und anderen Komponenten zu trennen. Durch Variation der Kettenlänge und der funktionellen Gruppen sollen verschiedene Arten von PFT in die Versuche mit einbezogen werden, um ein möglichst breites Spektrum abzudecken.

Abschließend sollen Messungen von Realproben einer Galvanik zeigen, dass dieses Verfahren auch in einer komplexen Matrix zuverlässige Ergebnisse liefert.

# 3 Theoretische Grundlagen

## 3.1 Tenside

Als Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen bezeichnet, die sich in einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil unterteilen lassen [2]. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Aufgrund dieser Eigenschaft gibt es einen breiten Anwendungsbereich für diese Stoffklasse. Dazu zählt der Einsatz als Reinigungsmittel von Oberflächen und Textilien, der Bereich der Körperpflege und die Verwendung als Lebensmittelzusatzstoff [2].

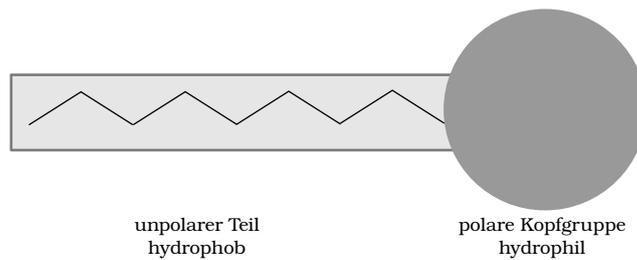


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Tensids

Tenside lassen sich aufgrund der chemischen Struktur ihrer Kopfgruppe in verschiedene Gruppen einteilen [3], wobei zuerst zwischen Ionischen und Nichtionischen unterschieden wird (vgl. Abb. 3.2).

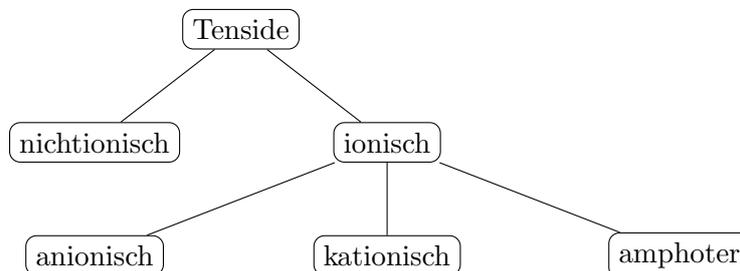


Abbildung 3.2: Einteilung von Tensid-Gruppen

Anionische Tenside tragen in der Regel eine Carboxylat-, eine Sulfat- oder eine Sulfonat-Funktion als funktionelle Kopfgruppe. Trägt die ionische Kopfgruppe eine positive Ladung, so werden diese als Kationentenside bezeichnet. Hierbei befinden sich im Molekül meist quaternäre Ammoniumverbindungen [4].

Eine weitere Gruppe der ionischen Tenside, die sowohl negative als auch eine positive Ladung tragen, werden als zwitterionische oder auch amphotere Tenside bezeichnet. Der hydrophile Teil von nichtionischen Tensiden kann beispielsweise aus Ethoxylaten bestehen.

### 3.2 Per- und polyfluorierte Tenside

Eine besondere Tensidklasse der Anionentenside sind die per- und polyfluorierten Tenside (PFT), die seit den 1950er Jahren hergestellt und industriell verwendet werden [5]. Sie unterscheiden sich chemisch durch die vollständige bzw. fast vollständige Substitution der Wasserstoffatome in der lipophilen Kette durch Fluor. Dies führt zu einer starken Veränderung der Eigenschaften dieser Verbindungen [6].

Ein Aspekt ist die hohe Bindungsenergie der Kohlenstoff-Fluor-Bindung ( $489 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), die im Vergleich zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ( $436 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [7] höher liegt. Aufgrund dessen erlangen diese Substanzen eine sehr hohe Stabilität [8]. Zudem können die kovalent gebundenen Fluoratome wegen ihrer Größe die Kohlenstoffatome abschirmen [6]. Die hohe Elektronegativitätsdifferenz von Kohlenstoff und Fluor verleiht der Kohlenstoff-Fluorbindung einen teilweise ionischen Charakter [9]. Außerdem tritt eine stärkere Polarisierung der Kopfgruppe ein, sodass Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren einen niedrigeren  $pK_s$ -Wert als ihre nichtfluorierten Analoga haben und somit in wässrigen Lösungen überwiegend deprotoniert vorliegen [10]. Das erklärt auch die verhältnismäßig gute Wasserlöslichkeit (vgl. Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: Löslichkeit ausgewählter per- und polyfluorierter Verbindungen in Wasser (Quelle: [11])

Verbindung	Wasserlöslichkeit in $\text{mg L}^{-1}$
Perfluoroctansäure (PFOA)	$3,4 \times 10^3$
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) (Kaliumsalz)	$4,62 \times 10^4$
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) (Kaliumsalz)	$4,98 \times 10^2$
4:2-Fluortelomeralkohole (FTOH)	$9,74 \times 10^2$
6:2-FTOH	$1,88 \times 10^1$
8:2-FTOH	$1,94 \times 10^{-1}$

Die schlechte Polarisierbarkeit des Fluors mindert die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, die die hydro- und oleophoben Charakter der Perfluorkette ausmachen [11]. Die hier beschriebenen Eigenschaften führen dazu, dass die meisten PFT weder entzündlich sind, noch mit Säuren, Basen, Reduktions- und Oxidationsmitteln reagieren [12]. Deshalb werden PFT in vielen Einsatzgebieten in der Industrie verwendet (vgl. Kap. 3.2.2).

Die perfluorierten Anionentenside lassen sich anhand ihrer Kopfgruppen in vier weitere Kategorien unterteilen. Unterschieden werden Carboxylate ( $R_f\text{COO}^-$ ), Sulfonate ( $R_f\text{SO}_3^-$ ), Sulfate ( $R_f\text{OSO}_3^-$ ) und Phosphate ( $R_f\text{OP}(\text{O})\text{O}_2^-$ ) [6]. Bekannte Vertreter von per- und polyfluorierten Tensiden sind PFOS, das teilfluorierte 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure (6:2-FTS) und PFOA (s. Abb. 3.3-3.5).

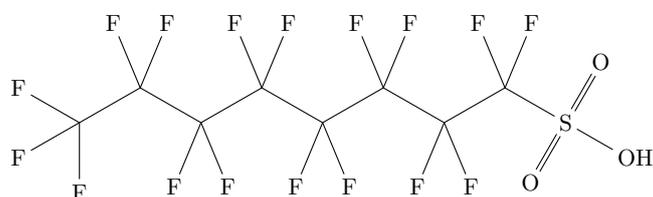


Abbildung 3.3: Strukturformel von PFOS

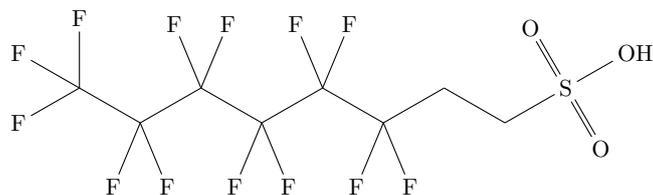


Abbildung 3.4: Strukturformel von 6:2-FTS

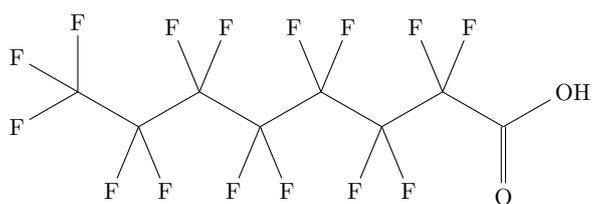


Abbildung 3.5: Strukturformel von PFOA

Perfluorierte Tenside weisen im Vergleich zu nichtfluorierten Tensiden eine niedrigere kritische Mizellbildungskonzentration auf [11]. Deshalb lässt sich mit einer geringeren Einsatzmenge die Oberflächenspannung stärker absenken. So konnten in wässrigen PFT-Lösungen Werte von weniger als  $20 \text{ mN m}^{-1}$  gemessen werden. Somit sind diese deutlich

effektiver als ihre nichtfluorierten Analoga, die nur minimal  $30\text{-}35\text{ mN m}^{-1}$  erreichen können [6, 13].

### 3.2.1 Herstellungsverfahren

Zur Synthese von per- und polyfluorierten Substanzen werden zwei unterschiedliche Routen genutzt.

Bei der Elektrofluorierung wird die zu fluorierende Substanz in flüssigem wasserfreien Fluorwasserstoff gelöst. Durch Elektrolyse des HF werden die Wasserstoffatome des organischen Moleküls in einem radikalischen Mechanismus durch Fluor substituiert [6]. Die Reaktion ist am Beispiel der Synthese von PFOS in Gleichung 1 dargestellt.



Die Reaktion findet an Elektroden statt, an die eine Gleichstromspannung von 5-7 V angelegt wird. Die verwendeten Anoden bestehen häufig aus Nickel, die Kathoden aus Nickel oder Eisen. Bei Stromdichten von  $0,5 - 2,0\text{ A dm}^{-2}$  bildet sich an der Kathode Wasserstoff und an der Anode das perfluorierte Produkt. Es wird angenommen, dass bei dem radikalischen Mechanismus kein elementares Fluor direkt gebildet wird. Der Teilschritt zur Entstehung des Fluorradikals ist stark endotherm, sodass auch die Gesamtreaktion ein endothermer Vorgang ist [13, 14].

Das entstehende Perfluorooctansulfonylfluorid dient als Ausgangsstoff für eine Vielzahl an Verbindungen. Nachteilig ist bei dieser Methode die Bandbreite an entstehenden Nebenprodukten, da beim radikalischen Reaktionsverlauf Bindungsbrüche und -neubildungen auftreten [15], sodass nur etwa 70 % unverzweigtes PFOS entsteht [16]. Die Produktausbeute dieser Reaktion beträgt zwischen 12 und 79 % in Abhängigkeit der Kettenlänge [6].

Zur Herstellung von reineren Produkten ist das von *DuPont* entwickelte Telomerverfahren besser geeignet. Hierbei wird das Zielmolekül nach photochemischer Initiierung durch Addition von Tetrafluorethylen an Pentafluorethyliodid in einem radikalischen Mechanismus schrittweise aufgebaut (vgl. Reaktion 2). Hierbei wird die Entstehung verzweigter Isomere nicht beobachtet [5].



Bei dieser Methode ist es zudem möglich, nichtfluorierte Bausteine in die Kohlenstoffkette einzufügen. Auf diese Weise werden unter anderem die Fluortelomeralkohole (FTOH) hergestellt [11].

### 3.2.2 Einsatzgebiete der Perfluortenside

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften werden perfluorierte Substanzen in vielen Bereichen eingesetzt, beispielsweise zur Oberflächenveredlung von Textilien, Leder und Papier, um diesen wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften zu verleihen [12]. Eine Übersicht über den geschätzten jährlichen Verbrauch von PFOS-(Derivaten) ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Geschätzter Verbrauch von PFOS und deren Derivate in verschiedenen Einsatzgebieten pro Jahr in der EU im Jahr 2004 [17]

Einsatzgebiet	Verbrauch in kg/Jahr
Verchromung	10000
Fotografie	1000
Halbleiterindustrie	471
Luftfahrt	730

Per- und polyfluorierte Verbindungen finden auch Verwendung bei Lebensmittelverpackungen und bei Feuerlöschschäumen [11]. Letztere werden bei Bränden von Kraftstoffen, Alkoholen, Ketonen oder Estern in Form von sogenannten Aqueous Film Forming Foams (AFFF) eingesetzt [18], die auf dem Brandgut einen stabilen Film bilden. Dadurch können die Kohlenwasserstoffe nicht mehr verdampfen und der Zutritt von Sauerstoff wird unterbunden. Das Löschen des Brandes wird auf diese Weise beschleunigt [6]. Während früher PFOS ein Bestandteil dieser Schäume war, werden inzwischen Fluortelomere und Polyfluorbetaine verwendet [19].

Bei der Oberflächenveredlung werden Perfluorcarbone (PFC) chemisch an die Oberfläche gebunden, wobei sich die Perfluorkette von der Oberfläche abwendet. Dieser Effekt wird bei Glas- oder Kunststoffscheiben eingesetzt, um ein Beschlagen zu verhindern [6]. In der Fotoindustrie diente PFOS zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit und zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften. Im Zuge der Digitalisierung der Fotografie ist der Einsatz jedoch rückläufig [19].

Ein wichtiger Einsatzort ist die galvanische Industrie, die Perfluortenside bei der Verchromung verwendet. Während des galvanischen Prozesses entstehen an den Elektroden Gasblasen. Durch Zugabe des Perfluortensids wird die Oberflächenspannung abgesenkt, sodass die Gasblasengröße sinkt. Als Konsequenz steigen diese langsamer auf und treten mit weniger Energie aus der Lösung aus [20]. Es bildet sich auf der Oberfläche des Bads ein metastabiler Schaum, der einen Austrag des kanzerogenen Chrom(VI) über Aerosole in die Umgebungsluft des Betriebs verhindert.

Zudem wird auch die Qualität der Beschichtung infolge der niedrigeren Oberflächenspannung verbessert [6]. Nichtfluorierte Tenside sind ungeeignet, da sie unter den dort vorherrschenden oxidativen und stark sauren Bedingungen nicht stabil sind. Im Zuge der strikten Regulierung wird inzwischen häufig das teilfluorierte 6:2-FTS in Europa eingesetzt, das keine negativen Eigenschaften auf den Verchromungsprozess hat [21]. Problematisch ist jedoch, dass die Dosierung des Tensids im Vergleich zu PFOS erhöht werden muss, da die Absenkung der Oberflächenspannung im Vergleich mehr Tensid erfordert [22] und so mehr PFT im Abwasser vorhanden ist.

#### 3.2.3 Umweltverhalten

Die hohe chemische und biologische Stabilität trägt maßgeblich zum problematischen Umweltverhalten der PFT bei. Sie sind rein anthropogenen Ursprungs, eine Biosynthese sowie ein mikrobiologischer Abbau ist nicht bekannt [10]. Eine Schätzung geht davon aus, dass im Zeitraum von 1970 bis ins Jahr 2002 weltweit eine Menge von  $1,225 \times 10^8$  kg an der Vorläufersubstanz Perfluoroctansulfonylfluorid hergestellt wurde [23] und zu PFT weiter verarbeitet wurde. Ein Teil dieser PFT ist nach der Verwendung in die Umwelt gelangt. Ein nennenswerter Abbau von PFOS konnte selbst unter extremen pH-Werten, erhöhten Temperaturen und unter Photolyse nicht beobachtet werden [24]. Auch eine biologische Transformation nach 20 Wochen unter aeroben Bedingungen fand nicht statt [24]. Derivate von PFOS wie das N-Ethylperfluoroctansulfonamidoethanol können mikrobiologisch abgebaut werden. Nach mehreren Zwischenstufen entsteht jedoch wieder das persistente PFOS [25]. Viele Arbeiten zeigten, dass an dieser Stelle kein weiterer bakterieller Abbau des PFOS beobachtet werden kann [26, 27].

Die aus der Persistenz resultierende Anreicherung in der Umwelt konnte erst durch die Entwicklung geeigneter Analysetechnik nachgewiesen werden. Bei Untersuchungen von Taves et al. im Jahr 1968 wurden im menschlichen Blutserum Organofluorverbindungen gefunden, die jedoch nicht weiter identifiziert werden konnten [28]. Durch die verbesserte Analysetechnik konnte mittels NMR-Spektroskopie Perfluoroctansäure als ein Bestandteil nachgewiesen werden [29]. Erst mit dem Einsatz der Hochdruckflüssigchromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie waren verlässliche Quantifizierungen möglich. Bei Tierversuchen konnte festgestellt werden, dass sich perfluorierte Verbindungen, in der Leber akkumulieren [30, 31]. Außerdem besteht eine hohe Affinität zu Albuminen, sodass PFTs auch im Blut bestimmt werden können [11]. Dort konnten bei Industriebeschäftigten diverse PFTs im hohen zweistelligen Mikrogramm-pro-Liter-Bereich nachgewiesen werden [32]. Bei Analysen von Blutproben deutscher Herkunft konnten Werte im Mittel von  $13,5 \mu\text{g L}^{-1}$  PFOS bestimmt werden [30]. Neben dem Nachweis im Blut konnte auch ein

Übergang in die Muttermilch beobachtet werden. Bei Studien wurden dort für PFOS und PFOA im Mittel Konzentrationen von 57 bzw. 76 ng L<sup>-1</sup> gemessen [33]. Aus diesen Daten ließen sich biologische Halbwertszeiten beim Menschen von 5,4 bei PFOS und 3,5 Jahre für PFOA berechnen [34].

Auch fernab von dichter Besiedlung und Industriestandorten konnten PFT in z. T. hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. Bei Ringelrobben aus dem skandinavischen Teil der Ostsee wurden im Blut PFOS-Gehalte von bis zu 475 µg L<sup>-1</sup> bestimmt [31], weitere gemittelte Messwerte dieser Studie sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: PFOS-Gehalte in marinen Säugetieren (Quelle: [31])

Art	Ort	mittlerer Gehalt PFOS im Blut µg L <sup>-1</sup>
Ringelrobben	Baltisches Meer	133 ± 47
	Baltisches Meer	92 ± 81
	Baltisches Meer	242 ± 142
	Spitzbergen	8,1 ± 2,5
	Spitzbergen	10,1 ± 2,7
Kegelrobben	Baltisches Meer	42 ± 21
	Baltisches Meer	43,9 ± 19
	Baltisches Meer	25,5 ± 9,6
	Sable Island (Kanada)	27,7 ± 11

Bei Untersuchungen von Hausstäuben konnten hohe Gehalte von Polyfluoralkylphosphatestern (PAP) (vgl. Abb. 3.6) gefunden werden [35]. Diese werden vor allem zur Beschichtung von Lebensmittelverpackungen aus Papier [36] eingesetzt, um diese wasser- und fettundurchlässige Eigenschaften zu verleihen. Bei deren Einsatz konnte ein Übergang in das Nahrungsmittel beobachtet werden. Inzwischen konnten die PAP sogar in der Muttermilch detektiert werden [37].

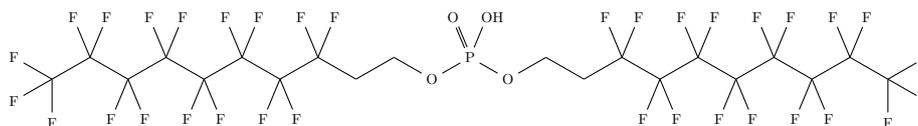


Abbildung 3.6: Strukturformel von 8:2 diPAP

Ein weiteres Problem bei dieser PFT-Klasse tritt beim Recycling der Produkte ein, da die PAP aus dem Material herausgelöst werden können, was zur deren Emission in die Umwelt führt. Hierbei kann im ersten Schritt ein biologischer Abbau des nichtfluorierten Teils stattfinden, wobei die Esterbindung gespalten wird und der Fluortelomeralkohol entsteht, welcher in mehreren Stufen bis zur Perfluoralkansäure oxidiert werden kann [38].

Dieser Abbauweg konnte durch den Nachweis von Fluortelomeralkoholen bei Probenahmen in verschiedenen Bereichen von Kläranlagen nachgewiesen werden. Dabei konnte eine deutliche Veränderung des Stoffspektrums beobachtet werden [39]. Im Zulauf einer industriellen Kläranlage wurden bis zu  $986 \mu\text{g L}^{-1}$  6:2-FTOH gefunden, im Ablauf konnte eine Zunahme der Transformationsprodukte nachgewiesen werden. Ein möglicher Abbauweg eines Fluortelomeralkohols ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Auch die bereits beschriebenen Löschschäume haben ein problematisches Umweltverhalten. Oxidationsversuche im Labor zeigten jedoch, dass aus den AFFF-Zubereitungen wieder Perfluorcarbon- und sulfonsäuren [41] entstehen können. Auf einem Trainingsgelände der Feuerwehr, wo Löschübungen mit AFFF-Schäumen stattfanden, konnte in den mit Löschwasser kontaminierten Bereichen unter anderem Perfluorcarbon- und Sulfonsäuren und auch Fluortelomere sowohl im Boden als auch im Grundwasser nachgewiesen werden [41]. Auch in Düsseldorf traten ähnliche Probleme auf, als bei einem Großbrand im Jahr 2001 Löschschäume eingesetzt wurden, die im Nachhinein zu einer hohen Grundwasserverunreinigung führten. Die dortige Ausdehnung der Fahne beträgt etwa 900 Meter. Dabei wurden PFT-Spitzenwerte von  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  gemessen. Anliegenden Kleingärtnern wurde die Nutzung des Grundwassers zur Bewässerung bis ins Jahr 2025 untersagt [42].

Eine hohe mediale Aufmerksamkeit erlangten die perfluorierten Tenside im Jahr 2006, als Untersuchungen von nordrhein-westfälischen Oberflächengewässern erfolgten. In den Flüssen Ruhr und Möhne wurden stark erhöhte Gehalte gemessen, woraufhin Bodenproben von angrenzenden Feldern genommen wurden [43]. Ursache für die Kontamination waren als Bodenverbesserer genutzte Klärschlämme, die hochgradig mit PFT belastet waren [19]. Als Konsequenz wurden aufwändige Sanierungsmaßnahmen eingeleitet.

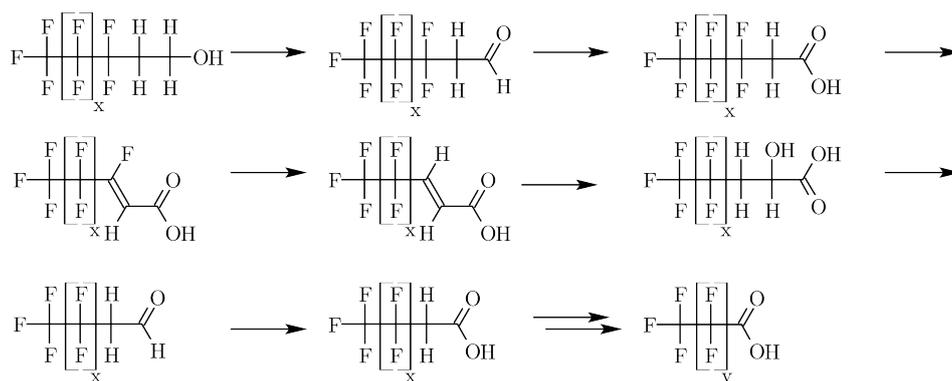


Abbildung 3.7: Möglicher Abbauweg eines Fluortelomeralkohols in Klärschlamm und Böden (Quelle: [40])

Im Gegensatz zu den Perfluortensiden kann ein atmosphärischer Abbau der flüchtigen FTOH nachgewiesen werden, was durch Laborversuche bestätigt wurde [44]. Mittels Hydroxylradikalen und Sauerstoff konnten die Alkohole in mehrstufigen Reaktionen zuerst zum Aldehyd oxidiert werden. Eine weitere Oxidation führt zu der entsprechenden Fluortelomercarbonsäure. Das Aldehyd kann jedoch auch zum Acetylperoxyradikal oxidiert werden. Hier führt eine Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zu einer Kettenverkürzung. Durch die Wiederholung dieses Zyklus kann das weitere, nichtfluorierte Kohlenstoffatom aus dem Molekül eliminiert werden, sodass eine Perfluorcarbonsäure entsteht. Dieser Mechanismus erklärt wahrscheinlich, woher der hohe Anteil unverzweigte Perfluornonansäure in Eisbärleber stammt, da diese aus gradzahligen FTOH in dem beschriebenen Mechanismus entstehen [44].

Die Ergebnisse aus vielen Studien zeigen, dass die Entsorgung der PFT ein großes Problem darstellt. Wie bereits erwähnt, können biologische Abbauprozesse in Kläranlagen PFT nicht oder nur unvollständig abbauen. Auch chemische Prozesse in Kläranlagen, die zur Aufbereitung von Abwässern eingesetzt werden, eignen sich meistens nur bedingt. Fällung und Flockung, Behandlung mit Chlor, Oxidationsverfahren und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht sind entweder kaum oder gar nicht wirksam. Geeigneter ist die Behandlung mit Aktivkohle um die PFT durch Sorption aus dem Abwasserstrom zu entfernen, wobei die Beladbarkeit für kurzkettige Verbindungen gering ist. Die Entfernung durch Ionenaustauscher ist möglich, dabei können andere im Wasser enthaltene Anionen ein Problem darstellen. Die Umkehrosmose ist auch ein geeignetes Verfahren, wobei der Rückhalt von längerkettigen bzw. ionischen PFT höher ist [45]. Jedoch ist diese bei großtechnischen Prozessen nur schwer einsetzbar.

#### 3.2.4 Toxizität und rechtliche Rahmenbedingungen

Eine allgemeine Toxizität von perfluorierten Verbindungen konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Perfluoralkane wurden sogar als Blutsesubstituent ohne schädliche Auswirkungen eingesetzt [46]. Bei Tierversuchen wurden  $LD_{50}$ -Werte für PFOA von 178 bis  $1800 \text{ mg kg}^{-1}$  bei oraler Aufnahme ermittelt [47]. Aus epidemiologischen Daten ließ sich eine erhöhte Krankheits- und Sterberate nicht ableiten [5]. Perfluorooctansäure wurde als schwaches Karzinogen identifiziert, wobei jedoch keine mutagene Aktivität nachgewiesen werden konnte [30]. Rein statistisch konnte eine Korrelation zwischen PFOA-Exposition und erhöhtem Auftreten von Nieren- und Hodenkrebs gezeigt werden [48]. Bei der Fluortelomeralkohol-Vorläufersubstanz 8:2 diPAPS wurde eine signifikante Abnahme von männlichen Sexualhormonen beobachtet [49]. Für PFOS wurden bei toxikologischen Untersuchungen vergleichbare Ergebnisse erhalten. Bei direkter oraler Aufnahme wurde

in Tierversuchen ein  $LD_{50}$ -Wert von  $251 \text{ mg kg}^{-1}$  bestimmt [50]. PFOS hat zwar einen Einfluss auf das endokrine System, Belege für ein genotoxisches oder teratogenes Verhalten gibt es bisher nicht [51].

Aufgrund dieser Eigenschaften entschlossen sich einige Hersteller im Jahr 2000 schrittweise aus der Produktion von PFOS und PFOS-Derivaten auszusteigen [15]. 3M, der damals weltweit größte Produzent von auf PFOS basierenden Verbindungen stieg schrittweise bis ins Jahr 2002 aus der Produktion aus [10].

Gesetzliche Grenzwerte für PFT gibt es bisher nicht. Für Trinkwasser gibt es einen Leitwert  $\leq 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  für die Summenkonzentration von PFOA und PFOS. Für die Summe von 10 PFT wurde ein Maßnahmewert von  $\leq 5 \mu\text{g L}^{-1}$  festgelegt, ab dem von einer Verwendung als Lebensmittel abgesehen werden sollte [19, 52].

Das Bundesinstitut für Risikobewertung gibt als tolerierbare Tagesdosis pro Kilogramm Körpergewicht eine Menge von  $150 \text{ ng PFOS}$  an [53].

Auf der Ebene der Europäischen Union wurde im Jahr 2006 das Inverkehrbringen von PFOS beschränkt [54]. Jedoch wurden unter anderem der Bereich der Hartverchromung aus dieser Regulierung ausgenommen. Der Einsatz von PFOS muss laut der Verordnung 757/2010 „technisch gerechtfertigt“ sein und bedarf einer regelmäßigen Überprüfung, ob es besser geeignete Alternativen gibt [55]. Um PFOS einsetzen zu können, soll dieses in einem geschlossenen Kreislauf im Unternehmen verbleiben, um eine Emission in die Umwelt zu unterbinden. Dies kann beispielsweise durch Einsatz von Ionenaustauschern oder Aufkonzentration von Spülwässern erfolgen [56].

Auf internationaler Ebene wurde PFOS im Jahr 2009 in das Stockholmer Übereinkommen aufgenommen. Dabei handelt es sich um eine Liste von Substanzen, deren Einsatz und Ein- bzw. Ausfuhr stark reglementiert sind [57]. Problematisch ist jedoch die ansteigende Bandbreite an Derivaten und Vorläufersubstanzen wie z.B. die Fluortelomeralkohole oder die PFOS-Derivate Sulfonamidoethanol, welche durch höhere Dampfdrücke auch atmosphärisch transportiert werden und durch anschließende Transformationsprozesse zu PFOS und PFOA umgewandelt werden können [10]. PFOA wurde gemäß §57 der REACH-Verordnung im Jahr 2013 in die Gruppe der besonders besorgniserregenden Stoffe aufgrund der toxikologischen Daten aufgenommen [58].

Durch den verminderten Einsatz von PFOS und PFOA konnte eine Abnahme dieser Verbindungen im Blutserum beobachtet werden. Dies zeigte sich sowohl in Schweden im Zeitraum von 1995 bis 2010 [59], in der USA [60] als auch in Japan [61]. Währenddessen stagniert die Konzentration an länger-kettigen Perfluorcarbonsäuren ( $> C_8$ ), die aus dem Abbau von PAPs stammen können [62]. Infolge der starken Regulierung gibt es zudem den Trend, Ersatzverbindungen wie das in Abb. 3.8 dargestellte HFPO-DA als Alternative zu



substituierbar.

Die Bestimmung von perfluorierten Anionentensiden aus wässrigen Proben wird in der DIN-Norm 38407-42 beschrieben [71]. Zur Probenvorbereitung wird nach Anpassung des pH-Werts und Zugabe eines internen Standards eine Anreicherung mittels Festphasenextraktion mit schwach basischem Material (WAX) durchgeführt. Die Quantifizierung der zehn dort beschriebenen Tenside erfolgt mit einer flüssigchromatographische Trennung und massenspektrometrischer Detektion. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass jede perfluorierte Verbindung separiert und somit einzeln meistens ohne Störung durch Koelution oder Matrixeffekte quantifiziert werden kann. Zum Ionisieren der Probe wird die Electrospray-Ionisation (ESI) verwendet, bei der sich die Analytionen durch Anlage einer Spannung in Richtung der Gegenelektrode bewegen. Durch Zugabe eines Trägergases wird das Lösemittel der gebildeten Aerosoltröpfchen entfernt [72]. Die dann in der Gasphase frei vorliegenden Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und deren Masse zu Ladungsverhältnis bestimmt.

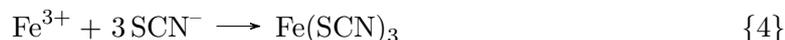
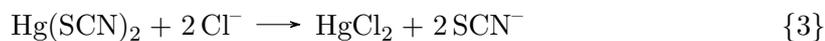
Diese Methode ist jedoch nicht universell für alle PFT geeignet. Es lassen sich vor allem die in der Norm dargestellten Anionentenside analysieren. Die nicht-ionischen FTOH lassen sich unter diesen Bedingungen mit ESI nicht nachweisen, da die Zugabe des obligatorischen Puffers wie bspw. Ammoniumacetat die Bildung von stabilen Analyt-Addukten verhindert. Damit ist eine simultane Analytik aller PFT durch HPLC-ESI-MS nicht möglich [73].

#### 3.2.6 Summarische Fluorbestimmung

In der Gewässeranalytik sind Summenparameter eine etablierte Größe, um z. B. die Belastung zu beurteilen. Häufig bestimmte Parameter sind der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) der chemische und biologische Sauerstoffbedarf (CSB / BSB) und die adsorbierbar organisch gebundene Halogene (AOX) [74]. Der AOX-Wert ist definiert als Summenkonzentration der Halogene Chlor, Brom und Iod und wird in mg Chlor pro Liter angegeben. Dieser Wert ist von besonderem Interesse, da halogenorganische Verbindungen häufig schlecht abbaubar sind und eine Ökotoxizität aufweisen. Dieser Wert spielt beispielsweise bei den Abwassergebühren eine Rolle, da Betriebe, die halogenorganische Verbindungen in das kommunale Abwasser einleiten, eine Abgabe zu zahlen haben, die sich u.a. aus der Höhe des bestimmten AOX-Werts abgeleitet [75].

Im konventionellen Verfahren, das in der EN ISO 9562 festgelegt wurde, wird auf Aktivkohle sorbiert und diese anschließend im Sauerstoffstrom verbrannt. Die halogenorganischen Verbindungen werden dabei mineralisiert, wobei Halogenwasserstoffe entstehen. Diese werden im Anschluss beispielsweise microcoulometrisch quantifiziert [76].

Es existieren auch Methoden, bei denen ein nasschemischer oxidativer Aufschluss mittels Peroxodisulfat durchgeführt und der Halogenidgehalt photometrisch bestimmt wird. Dabei reagiert Chlorid mit Quecksilberthiocyanat und das freigesetzte Thiocyanat bildet mit Eisen-(III)-ionen einen gefärbten Komplex (vgl. Reaktionsgleichung 4) [77].



Bei beiden Verfahren können Organofluorverbindungen nicht sicher nachgewiesen werden, da die Adsorption nicht zuverlässig abläuft und die microcoulometrische Quantifizierung von Fluorid nicht möglich ist (vgl. Rkt. {3}) [78].

Schon in den 1980er Jahren gab es Bestrebungen, auch eine Methode für den Summenparameter adsorbierbar organisch gebundenes Fluor (AOF) zu entwickeln [79].

Jedoch zeigten sich schon bei den ersten Versuchen, dass viele Störeinflüsse eine zuverlässige und reproduzierbare Analyse behindern. Bei einer offenen Veraschung eines Rückstands muss ein Fällungsmittel für Fluoride zugesetzt werden, um Verluste wie die Bildung von  $\text{SiF}_4$  zu minimieren. Bei Temperaturen höher als  $800^\circ\text{C}$  traten jedoch Verluste ein [80]. Für PFOA konnte in solchen Versuchen nur Fluoridausbeuten von 21 % bestimmt werden [81].

Bei Versuchen, die an das in der DIN beschriebene AOX-Verfahren angelehnt waren, zeigte sich, dass ein hoher Organik- und Fluoridanteil sich negativ auf die AOF-Wiederfindung auswirkt. Zudem wurden Memoryeffekte im Verbrennungsrohr beobachtet, da HF zur Reaktion mit Teilen des Quarzglases neigt. Außerdem ist die Wiederfindungsrate bei Perfluorcarbonsäuren stark von der Kettenlänge abhängig. Ringversuche haben die Schwächen dieses Verfahrens aufgezeigt, woraufhin ein DIN-Entwurf zurückgestellt wurde [82].

Eine chemische Spaltung der Kohlenstoff-Fluor-Bindung ist mittels Natrium-Biphenyl möglich [83]. Dabei stellte die Löslichkeit der perfluorierten Substanz ein Problem dar. Es müssen wasserfreie Bedingungen vorliegen, da sonst ein Quenching des Reagenz eintritt. Eine simultane Anreicherung auf Festphasenmaterialien und der dortige direkte Einsatz des Biphenylreagenz ist möglich [84, 85]. Die Quantifizierung des Fluorids kann potentiometrisch oder nach Komplexbildung auch durch Fluoreszenzmessungen erfolgen. Die Gehaltsbestimmung mittels Ionenchromatographie ist aufgrund von Reaktionen des radikalischen Reagenz mit der stationären Phase und der daraus resultierenden Zerstörung des Säulenmaterials ohne weitere Probenvorbereitung nicht möglich [86].

Ein anderer Ansatz zur Bestimmung des organischen Fluors wurde von Rollinger et

al. [87] gewählt. Bei dieser Methode wurden die auf Aktivkohle angereicherten Verbindungen mittels Neutronenaktivierungsanalyse untersucht. Dabei wurden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Jedoch kann dieses Verfahren in vielen Laboratorien nicht angewendet werden, da ein Reaktor zur Generierung von Neutronen erforderlich ist.

Eine neue Möglichkeit zur Bestimmung des Organofluorgehalts ergab sich durch die Entwicklung der Combustion-IC (CIC) (dt. Verbrennungs-Ionenchromatographie), die sich aus einer Verbrennungseinheit und einer online-Ionenchromatographie zusammensetzt. Bei Temperaturen von 900-1000 °C werden fluororganische Verbindungen unter kontinuierlicher Wasserzugabe hydroxylytisch im Sauerstoffstrom in HF und weitere Verbrennungsgase überführt, welche in alkalischer Natriumhydroxidlösung aufgefangen werden. Aus dieser Lösung wird mittels Ionenchromatographie der Fluoridgehalt bestimmt. Der kontinuierliche Wasserstrom soll die Reaktion von HF mit dem Quarzglas minimieren. Da dadurch die Absorberlösung verdünnt wird, muss ein interner Standard, hier in Form von Orthophosphat, zugegeben werden [88]. Für Perfluorcarbonsäuren konnten mit dieser Methode Wiederfindungsraten von 74,4-129,1 % , für Perfluorsulfonsäuren von 78,4-93,2 % bestimmt werden [89]. Eine vorherige Anreicherung mittels schwachen Anionenaustauschern ist bei dieser Methode möglich. Dabei muss das anorganische Fluorid vorher gesondert abgetrennt werden [90]. Außerdem stören Chloride und Sulfate in hohen Konzentrationen, daher ist auch hier eine vorherige Entfernung nötig.

Es existieren bereits einige Arbeiten, die mit dieser Methode Realproben untersucht haben. Bei Messungen von Meerwasser zeigte sich, dass ein Großteil des bestimmten Organofluors unbekannter Natur ist, da diese durch parallel durchgeführte MS-Messungen nicht qualifiziert werden konnten [90]. Ähnliche Ergebnisse ergaben sich bei der Bestimmung von Organofluorverbindungen in Meereslebewesen. Die Summe aus allen identifizierbaren Perfluorcarbonen ist geringer als die des extrahierbaren organischen Fluors [91]. Bei Bestimmung von perfluorierten Verbindungen im Blut von Ratten [92] und von Humanblut [93] konnten bis zu 60 % des Organofluors nicht eindeutig zugeordnet werden. Untersuchungen von Blutplasmaproben, die aus Deutschland stammten (Zeitraum von 1982-2009), zeigten, dass der Anteil des nicht identifizierbaren organischen Fluors weiter zunimmt. Als Ursache wird der Einsatz neuer Organofluorverbindungen und deren Abbauprodukte vermutet [94].

Die Aussagekraft des erhaltenen AOF-Werts kann ebenso wie beim AOX-Wert kritisiert werden, da keine Aussage über die Toxizität und Bioakkumulierbarkeit der aufgeschlossenen Verbindungen getroffen werden kann.

### 3.2.7 Tensidbestimmung nach Epton

Eine klassische Methode zur Tensidgehaltbestimmung ist die Zweiphasentitration, die von Epton im Jahr 1947 entwickelt wurde [95]. Diese beruht auf einer Extraktion eines anionischen Tensids mit einem wasserlöslichen kationischen Farbstoff. Der wässrigen Probelösung wird der Farbstoff zugegeben, wodurch sich ein Ionenpaar bildet. Im Anschluss daran wird Chloroform als unpolares Lösemittel zugeben und es bildet sich ein Zweiphasengemisch aus. Das nach außen hin neutrale Ionenpaar geht in die organische Phase über. Zur Quantifizierung wird mit einem kationischen Tensid bis zur Entfärbung der Chloroformphase titriert.

Dieses Verfahren wurde weiterentwickelt, wobei die normierte Durchführung in der DIN EN 903 [96] beschrieben wird. Danach wird in einem Scheidetrichter die zu untersuchende Tensidlösung, Methylenblau, alkalische Pufferlösung und Chloroform vorgelegt. Nach dem Schütteln erfolgen einige Aufreinigungsschritte. Zuerst wird die organische Phase in einen weiteren Scheidetrichter überführt. Diese wird dort mit einer sauren Methylenblaulösung und Wasser gegengeschüttelt. Die verbliebene saure und alkalische wässrige Phase wird jeweils ein zweites Mal mit Chloroform extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und in eine Küvette überführt. Der Tensidgehalt lässt sich über eine Kalibrierreihe photometrisch bestimmen.

Emmel et al. konnten zeigen, dass dieses Verfahren sich prinzipiell auch für perfluorierte Tenside eignet [1]. Dabei wurden, wie in der DIN beschrieben, gepufferte PFBS, 6:2-FTS und PFOS-Lösung mittels Methylenblau und Chloroform extrahiert. Die Interferenz von anorganischen Salzen konnte durch erneutes Ausschütteln minimiert werden. Der Tensidgehalt wird anschließend photometrisch ermittelt. Bei dieser Arbeit zeigte sich, dass sowohl die Selektivität als auch die Empfindlichkeit nicht den gewünschten Anforderungen entsprechen und nur als Ergänzung zur klassischen HPLC-MS-Analytik gelten kann. Bei Realproben wurden Konzentrationen bestimmt, die um den Faktor 10 über den Werten, die mittels HPLC-MS bestimmt wurden, lagen. Begründet wurde dieser Überbefund mit der Entstehung von nicht weiter genannten Abbauprodukten, die auf das Verfahren ansprechen. Als Bestimmungsgrenze dieser Methode wurde für PFOS  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  angegeben [97].

## 3.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, kurz HPLC, ist eine moderne Weiterentwicklung der von Tswett zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelten Chromatographie [98]. Die Flüssigchromatographie beruht auf Wechselwirkungen eines in einer mobilen

Phase gelösten Analyten mit einer stationären Phase. Diese können vielseitig sein und lassen sich in die Gebiete Adsorptions-, Verteilungs- und Ionenaustauschchromatographie unterteilen. Die Stärke der Wechselwirkung ist abhängig von der jeweiligen Verbindung. Die Analyten werden in der mobilen Phase gelöst und unterschiedlich lang an der stationären Phase zurückgehalten, was aus einer unterschiedlichen Verweilzeit resultiert. Aus dieser kann die Identifikation des Analyten erfolgen. Durch die gemessene Signalstärke im Detektor erfolgt die Quantifizierung.

Die stationäre Phase von klassischen HPLC-Säulen besteht aus gepacktem Kieselgel. Da Kieselgel eine hohe Polarität hat, ist die Wechselwirkung von polaren Analyten mit der stationären Phase hoch. Durch dieses Verhalten ist die sogenannte Normalphasen-Chromatographie eher für Verbindungen mit polaren Charakter geeignet. Durch chemische Modifikationen des Kieselgels konnte eine hohe Bandbreite an Materialien entwickelt werden.

Die Entwicklung der Umkehrphasen (*Reversed Phase, RP*) hat die Einsatzgebiete der HPLC deutlich erweitert. Dabei wird die Oberfläche chemisch mit unpolaren Ketten modifiziert (vgl. Abb. 3.9). Damit wird das Trennprinzip im Vergleich zur Normalphase umgekehrt. Unpolare Verbindungen gehen stärkere Wechselwirkungen mit dem Material ein. Als mobile Phase eignen sich beispielsweise Wasser, Methanol oder Acetonitril. Durch Mischung dieser Eluenten können sowohl die Elutionsreihenfolge als auch die -geschwindigkeit angepasst werden [99].

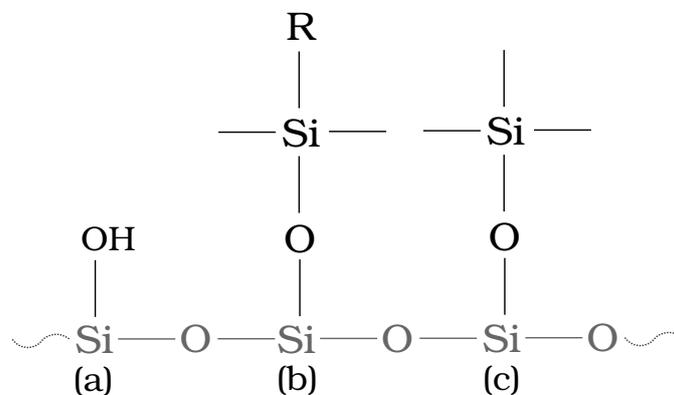


Abbildung 3.9: Chemische Struktur von Kieselgel (a) freies Silanol (b) derivatisiert (RP) (c) end-capped

Es gibt eine kontinuierliche Weiterentwicklung der stationären Phase, um die Trennleistung zu verbessern und um die Analysenzeiten zu minimieren. Ein Fokus liegt auf der Reduktion des Partikeldurchmessers, da ein hoher Durchmesser die mittlere Weglänge der Analyten vergrößert. Dieser Effekt, der als Eddy-Diffusion bezeichnet wird, führt zu

breiten Peaks und in Konsequenz zu einer schlechteren Trennung. Der Partikeldurchmesser kann jedoch nicht beliebig klein werden, da der Gegendruck limitierend wirkt. Erst mit modernen HPLC-Systemen sind diese Bedingungen gut händelbar und es können HPLC-Säulen mit Partikelgrößen von  $1,7\ \mu\text{m}$  eingesetzt werden.

Da die HPLC mit vielen Detektoren koppelbar ist, gilt sie neben der Gaschromatographie als eine der leistungsfähigsten instrumentellen Methoden.

### 3.4 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie ist ein etabliertes Verfahren in der analytischen Chemie. Es beruht auf der Anregung der äußeren Elektronen eines Moleküls durch elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 190 bis 800 nm. Hierdurch lassen sich Substanzen sowohl identifizieren als auch quantifizieren [99]. Eine schematische Darstellung des Messprinzips ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

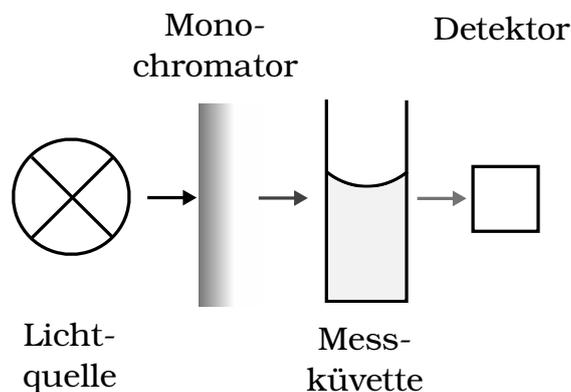


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau einer photometrischen Messung

Auf physikochemischer Ebene laufen zwei Schritte ab. Zuerst entsteht eine angeregte atomare oder molekulare Spezies:



Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Sekunden, danach erfolgt die Rückkehr in den Grundzustand unter Freisetzung von Energie [100].



Der Übergang in den angeregten Zustand ist in eine große Anzahl an Schwingungs- und Rotationszustände möglich, wonach diskrete Linienspektren zu erwarten wären.

Durch Wechselwirkungen der Atome und Moleküle sowohl untereinander als auch mit dem Lösemittel kann diese Feinstruktur nicht aufgelöst werden. Daher werden nur breite Absorptionsbanden beobachtet [100].

Der Effekt der Lichtabsorption wird in der instrumentellen Analytik eingesetzt, da ein Zusammenhang zwischen Konzentration des Analyten in der Probe und der relativen Abnahme der Signalstärke besteht, der durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben wird. Die Intensitätsabnahme  $dI$  ist proportional zur Dicke der durchstrahlten Schicht, der Konzentration des Analyten und der Ursprungsintensität [101]. Um das Gesetz herzuleiten, wird der Zusammenhang zwischen der Abnahme der Intensität und der Wegstrecke hergestellt (vgl. Gleichung eq. (3.1):

$$\frac{-dI}{dx} = k \cdot I \quad (3.1)$$

Diese Formel kann durch Austausch des Nenners in folgende Gleichung überführt werden:

$$\frac{-dI}{I} = k \cdot dx \quad (3.2)$$

Um die gesamte Änderung über die Länge der Küvette zu bestimmen, muss über die Ursprungsintensität  $I_0$  bis zur Intensität  $I$  der ausgehenden Strahlung und über die Länge der Küvette 0 bis  $l$  (= Schichtdicke  $d$ ) integriert werden.

$$\int_{I_0}^I \frac{-dI}{I} = k \cdot \int_0^l dx \quad (3.3)$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot d \quad (3.4)$$

Häufig wird der natürliche Logarithmus auch durch den dekadischen Logarithmus ersetzt, der logarithmische Term wird auch als Extinktion ( $E$ ) bezeichnet.

$$\log \frac{I_0}{I} = E = a \cdot d \quad (3.5)$$

Außerdem ist der Proportionalitätsfaktor  $a$  direkt abhängig von der Konzentration  $c$ . Der Faktor  $\varepsilon$  wird als molarer dekadischer Absorptionskoeffizient einer bestimmten Wellenlänge bezeichnet.

$$a = \varepsilon \cdot c \quad (3.6)$$

Durch Zusammenfassung der Gleichungen 3.5 und 3.6 wird das Lambert-Beersche-Gesetz erhalten:

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.7)$$

Durch eine Kalibration mit Lösungen bekannter Konzentration lässt sich über die Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge (i.d.R. am Absorptionsmaximum) der Gehalt eines Analyten in einer Probe bestimmen. Voraussetzung für eine Bestimmung ist, dass keine Wechselwirkungen zwischen Analyten auftreten, was vor allem bei hohen Konzentrationen eintreten kann. Außerdem müssen Assoziations- und Dissoziationsreaktionen ausgeschlossen werden [99].

### 3.5 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie ist ein analytisches Verfahren, das den Prozess der Fluoreszenz ausnutzt, um Analyten qualifizieren und quantifizieren zu können. Das Phänomen der Fluoreszenz kann mit der Phosphoreszenz unter dem Oberbegriff Photolumineszenz zusammengefasst werden, wobei sich beide in der Lebensdauer des angeregten Zustands unterscheiden. Zur Erklärung des Phänomens kann ein Jablonski-Termschema wie in Abbildung 3.11 verwendet werden.

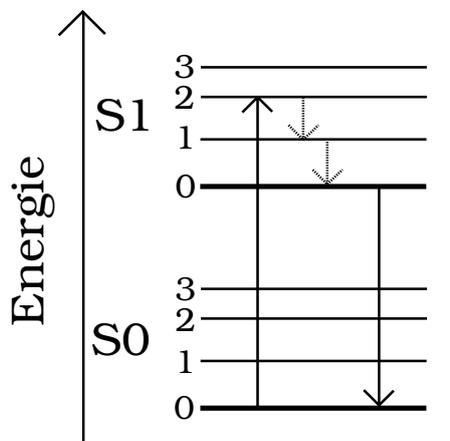


Abbildung 3.11: Darstellung des Fluoreszenz-Prozess in einem Jablonski-Termschema

Bei der Fluoreszenz werden Elektronen aus dem Singulett-Grundzustand (S0) in einen höheren Singulett-Zustand angeregt, dieser Vorgang dauert  $10^{-14}$  bis  $10^{-15}$  Sekunden. Jedes elektronische Niveau unterteilt sich in weitere vibratorische Niveaus. Die Anregung kann in einen höheren Schwingungszustand (S1) erfolgen. Auf diesem Niveau können

thermische (strahlungsfreie) Relaxationen auftreten. Danach erfolgt der Übergang der Elektronen in den jeweiligen elektronischen Grundzustand. Dabei tritt gemäß der Auswahlregel ( $\Delta S = 0$ ) keine Änderung des Spins ein [100]. Die emittierte Energie ist geringer als jene, die zum Anregen benötigt wurde. Damit hat das emittierte Licht eine längere Wellenlänge, hierbei wird von der Stokes-Verschiebung gesprochen.

Fluoreszenz wird in der Regel bei Anregungswellenlängen über 250 nm beobachtet. Bei niedrigeren Wellenlängen ist die Energie so hoch, dass angeregten Zustände direkt deaktiviert werden können. Daher werden häufig nur  $\pi^* \rightarrow \pi$  und  $\pi^* \rightarrow n$ -Übergänge beobachtet, sodass aromatische Verbindungen für Fluoreszenz prädestiniert sind. Außerdem weisen starre Moleküle erhöhte Fluoreszenz auf, da diese Eigenschaft Umwandlungen in Schwingungsenergie unterbindet.

Eine wichtige Größe ist die Fluoreszenzausbeute  $Q$ , die das Verhältnis von emittierten und absorbierten Photonen angibt. Die gemessene Intensität ergibt sich durch folgenden Zusammenhang:

$$I_{\lambda 1} = Q \cdot I_{0\lambda 2} \cdot \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (3.8)$$

Hierbei zeigt sich, dass die Emissionsintensität im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie direkt proportional zur Anregungsintensität ist, sodass eine intensive Lichtquelle wie bspw. ein Laser eine höhere Fluoreszenzintensität erzeugt und damit geringere Nachweisgrenzen möglich sind [100]. Die Messung verläuft ähnlich wie bei der Absorptionsspektroskopie der UV/VIS-Spektroskopie. Die Bestimmung der Emissionsintensität wird in einem Winkel  $\leq 90^\circ$  durchgeführt [99], um isoliert die Emission des fluoreszierenden Analyten zu messen. Generell zeichnen sich die Lumineszenzspektroskopie im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie durch eine bis zu drei Größenordnungen kleinere Nachweisgrenze und einen großen linearen Bereich aus. Die Ursache liegt darin, dass keine relative Abschwächung (Absorptionsspektroskopie), sondern eine proportionale Intensität gemessen wird [100].

Moderne Fluorimeter haben zusätzlich einen zweiten verstellbaren Monochromator. Hiermit lassen sich Fluoreszenzspektren aufnehmen. Hierfür wird die Anregungswellenlänge fixiert und der gesamte Emissionsbereich aufgezeichnet. Zur Optimierung der idealen Anregungs- und Emissionswellenlänge werden häufig auch Lumineszenzspektren aufgenommen, bei denen sowohl die Anregungs- als auch Emissionswellenlängen variiert werden. Aus diesen Daten lässt sich das empfindlichste Wellenlängenpaar ableiten.

### 3.5.1 Einsatz der Fluoreszenz zur Quantifizierung von PFT

Auf Basis der Fluoreszenzspektroskopie existieren bisher nur wenige Veröffentlichungen zur Quantifizierung von PFT. Liang et al. [102] entwickelten ein Verfahren zur Quantifizierung von PFOA und PFOS auf Basis der Fluoreszenz von Eosin Y. Durch Zusatz von PFC wird die Fluoreszenz gemindert, wodurch deren Quantifizierung ermöglicht wird. Diese Methode reagiert jedoch empfindlich auf diverse Matrixbestandteile. Untersuchungen mit Zusatz von Natriumdodecylsulfat (SDS),  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zeigten erhebliche Querempfindlichkeiten. Eine ähnliche Methode wurde von Wang et al. [103] auf Basis eines Porphyrins und von Zhang [104] unter Einsatz von Kristallviolett entwickelt.

## 3.6 Polyamid

Als Polyamide werden solche Polymere bezeichnet, die in ihrer Hauptkette wiederholt eine Amidgruppe tragen. Erstmals wurden Polyamide im Jahr 1930 beim US-amerikanischen Unternehmen *DuPont* hergestellt. Das Patent auf die Herstellung wurde 1937 erteilt und das Produkt wurde unter dem Namen *Nylon* weltbekannt [105]. Die Nomenklatur ergibt sich aus der Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen den funktionellen Gruppen, ein Polyamid 66 ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

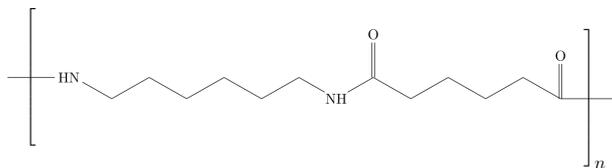
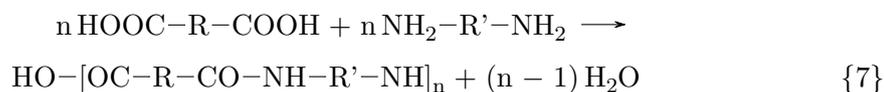


Abbildung 3.12: Wiederholeinheit eines Polyamids 66

Für deren Herstellung gibt es drei unterschiedliche Syntheserouten, die auch für die Eigenschaft der Produkte entscheidend sind. Dazu zählen die Ringöffnung von Lactamen, die Kondensation von  $\omega$ -Aminosäuren und die Reaktion von Dicarbonsäuren und Diaminen, dargestellt in Reaktionsgleichung 7 [105].



Die Herstellung dieses Polymers erfolgt über eine Schmelzpolykondensation, bei der aus äquimolaren Anteilen Adipinsäure und Hexamethyldiamin ein 1:1-Salz herge-

stellt. Bei Temperaturen von 270-280 °C wird unter Wasserentzug die Polykondensation durchgeführt [106].

Die Synthese von Polyamid 6 basiert auf dem Edukt  $\epsilon$ -Caprolactam, das unter Sauerstoffausschluss bei 260-280 °C durch Ringöffnung zum Polymer reagiert [107].

Die durch Polykondensation entstandenen Polymere sind teilkristallin und weisen eine hohe Polarität auf. Sie haben bei geringem relativen  $\text{CH}_2$ -Anteil ein hohes Wasseraufnahmevermögen. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen ist die Schmelztemperatur erhöht. Für die Polymereigenschaft ist die Anzahl der dazwischenliegenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen verantwortlich [108]. Durch die hohe mechanische Stabilität eignen sie sich zum Einsatz für stark beanspruchte technische Elemente, wie z.B. Zahnräder, Treibriemen, oder Kabelummantelungen. Außerdem wird Polyamid häufig für Textilien, Behälter und Schläuche verwendet. Aufgrund der hohen chemischen Stabilität, u.a. gegenüber verdünnten Basen und vielen organischen Lösemitteln wird diese Polymerklasse häufig eingesetzt.

### 3.6.1 Einsatz von Polyamid zur Anreicherung von PFT

Zur Wechselwirkung von PFT und Polyamiden gibt es bisher kaum Veröffentlichungen. Kwon et al. [109] konnten zeigen, dass eine Sorption von verschiedenen perfluorierten Verbindungen auf Polyamidmembranen stattfindet. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit vom pH-Wert. Eine Desorption der Analyten konnte durch den Zusatz von Methanol erreicht werden.

## 3.7 Polytetrafluorethylen

Polytetrafluorethylen (PTFE), auch unter dem Handelsnamen *Teflon* bekannt, ist ein stark unpolarer und kaum benetzbarer Kunststoff [107], der im Jahr 1938 von Plunkett et al. entdeckt wurde [110]. Dieses Polymer zeichnet sich durch besonders hohe chemische und thermische Stabilität aus. Es widersteht beispielsweise gasförmigem Fluor [105].

Die Synthese kann entweder über eine Suspensions- oder einer Emulsionspolymerisation erfolgen. Dafür wird zunächst Difluorchlormethan pyrolysiert, woraus Tetrafluorethylen entsteht (vgl. Reaktion 8).



Dieses Zwischenprodukt wird in mehreren Schritten aufgereinigt und anschließend unter Druck bei Freisetzung hoher Wärmemengen polymerisiert.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff und die Kohlenstoff-Fluor-Bindungen sind sehr stabil. Die Bindungsenergie der heteronuklearen Bindung in PTFE beträgt  $504 \text{ kJ mol}^{-1}$  [105]. Das Kohlenstoffgrundgerüst wird durch die Fluoratome stark abgeschirmt, das zur hohen Stabilität beiträgt. Durch die Größe der Fluoratome ist die ideale Konformation des Polymers eine Helix. Intermolekulare Kräfte werden kaum beobachtet. Erst bei Temperaturen von über  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  setzt ein thermischer Abbau ein. Hierbei erfolgt eine Freisetzung von toxischen gasförmigen Produkten [111].

Zur Herstellung von Formteilen werden PTFE-Pulver oder Dispersionen unter Druck gesintert. Einsatz findet PTFE bei Dichtungen, Isolatoren und Gleitlagern. In der Industrie wird es bei Laborgeräten und zur Probenvorbereitung in Form von Spritzenvorsatzfiltern genutzt, da das Material äußerst stabil ist und so auch durch reaktive Verbindungen nicht angegriffen wird.

Problematisch ist bei PTFE die schwierige Verarbeitung, da thermische Umformverfahren wie Spritzguss, die bei Thermoplasten häufig eingesetzt werden, ungeeignet sind, sodass PTFE-Werkstücke bspw. durch Sintern oder spanabhebende Bearbeitung hergestellt werden.

#### 3.7.1 Verwendung von PTFE als Sorptionsmittel

Als Sorptionsmaterial wurde PTFE bisher kaum eingesetzt. Albaser et al. nutzten selbstgepackte SPE-Säulen zur Extraktion von synthetischen Pyrethroiden und erzielten damit eine bessere Selektivität als mit konventionellen C18-Phasen [112]. Anthemidis et al. verwendeten Festphasenextraktion (SPE) mit PTFE als stationäre Phase zur Extraktion eines Kupfer-Chelat-Komplex [113]. Mit diesem Material konnten in einer weiteren Arbeit auch Cadmium- und Bleichelate angereichert werden [114]. Zur Sorption von Tensiden, insbesondere von PFT, gibt es bisher noch keine literaturbekannten Arbeiten.

### 3.8 Oxidative Verfahren

Zur Aufbereitung von organisch belasteten Abwässern sind eine Reihe von oxidativen Verfahren geeignet. Sie weisen ein hohes Abbaupotenzial auf und es entstehen in der Regel keine schädlichen Abbauprodukte. Mit Advanced Oxidation Processes (AOP) werden Verfahren bezeichnet, bei denen *in situ*-generierte Hydroxylradikale genutzt werden [115]. Diese können z.B. mit Ozon, Wasserstoffperoxid und deren Kombination mit UV-Strahlung generiert werden. Die Hydroxylradikale zeigen eine hohe Reaktivität mit vielen organischen Verbindungen [116], da das Oxidationspotenzial mit  $2,80 \text{ V}$  sehr hoch ist [117].

Der Einsatz von Ozon zum Abbau unerwünschter Kontamination ist ein seit langem bekanntes Verfahren, das unter bestimmten Bedingungen sogar zur vollständigen Mineralisierung vieler auch persistenter organischen Verbindungen führen kann. Im alkalischen Milieu findet die Umsetzung von Ozon nach dem in Abbildung 3.13 dargestellten Schema statt.

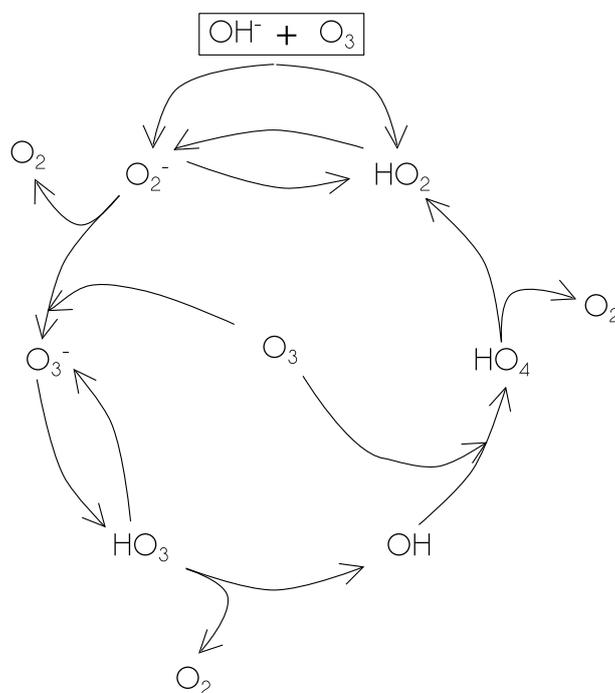


Abbildung 3.13: Schematische Umsetzung von Ozon unter alkalischen Bedingungen [115]

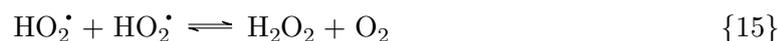
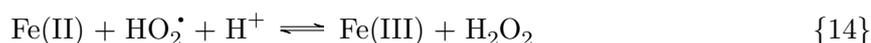
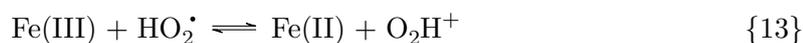
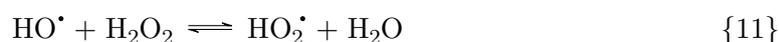
Bei der Chlorierung von Trinkwässern können mutagene und karzinogene Produkte entstehen [118]. Im Gegensatz dazu bilden sich bei Hydroxyl-Radikal-basierenden AOP-Verfahren in der Regel kleine, toxikologisch unbedenkliche Produkte [117].

Die AOP werden sowohl bei industriellen Abwässern (z.B. bei Bleichen, Färbereien) als auch bei kommunalen Abwässern eingesetzt, um dort z.B. pathogene Keime und Arzneimittelrückstände zu reduzieren [119].

Eine parallele sowie eine sequentielle Anwendung der verschiedenen AOP kann sinnvoll sein, da einzelne Verfahren unterschiedliche Intermediate liefern, da ansonsten kein vollständiger Umsatz erreicht wird [119].

### 3.8.1 Fenton-Reaktion

Die Wirkung von Eisen-(II)-salzen auf Oxidationen mit Wasserstoffperoxid wurde erstmals von Fenton im Jahr 1894 beschrieben [120]. Unterschieden wird zwischen der dunklen, der lichtunterstützten und der Elektro-Fentonreaktion [117]. Sie zeichnet sich durch günstige, gut verfügbare und relativ ungefährliche Reagenzien aus [117]. Der Mechanismus, der in Abwesenheit von Licht und anderen Verbindungen stattfindet, ist in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt [121].



Dabei wird deutlich, dass Eisen zyklisch zwischen den Zuständen +II und +III oxidiert bzw. reduziert wird, in Summe läuft es auf die in Gleichung 16 dargestellte Reaktion hinaus.



Die Konzentration des Oxidationsmittels und des Metallions ist abhängig von der Menge der zu oxidierenden Substanzen. Außerdem spielt das Verhältnis von Peroxid zu Eisen eine wichtige Rolle. Das Optimum liegt zwischen 100 und 1000 (Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Aufgrund der geringen erforderlichen Eisen-Konzentration sind die Probleme mit ausfallenden Eisen(III)-Salzen nach Ende der Reaktion vernachlässigbar. Die Reaktionen laufen am effizientesten im sauren pH-Bereich von pH 2-4 ab, da die katalytisch aktive Eisenspezies so nicht in Form von Eisenhydroxiden ausfallen [117].

Der Abbau von organischen Substanzen findet mit dem gebildeten Hydroxyl-Radikal statt (siehe Reaktion 17).



Der radikalische Rest R<sup>•</sup> kann in Anwesenheit von Sauerstoff zu Peroxyl- oder Oxyradikalen reagieren.

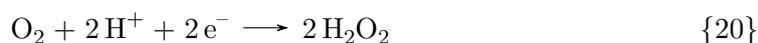
Zweiwertiges Eisen bildet in wässrigen Lösungen Hexaquakomplexe ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ), welche je nach pH-Wert Protonen abspalten können, wobei die Spezies  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeOH}^+$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  entstehen. Unterhalb von einem pH-Wert von 3 kommt jedoch  $\text{Fe}^{2+}$  hauptsächlich vor [121].

Die Abbaurrate bei Fenton-Oxidationen kann unter Zusatz von Licht erhöht werden. Die in Gleichung 18 dargestellte Reaktion [121] führt zu einer Reduktion von Eisen-(III)-Verbindungen.



Es konnten sogar Reaktoren konstruiert werden, die Sonnenlicht als Lichtquelle nutzen. Somit können einfache Systeme verwendet werden, die direkt vor Ort nahezu ohne externe Energieversorgung arbeiten [117].

Eine weitere Gruppe der Fenton-Reaktionen sind die sogenannten elektrochemischen Fentonoxidationen, die sich durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit auszeichnen. Bei kathodischen Verfahren werden die Reagenzien in situ generiert:



Der Vorteil liegt darin, dass über den gesamten Reaktionsverlauf kontinuierlich Reaktanden generiert werden, sodass die Effizienz des Verfahrens steigt [117]. Beim anodischen Fentonverfahren werden die Eisen-Ionen durch Oxidation einer Opferanode generiert, hierbei können für Fentonoxidationen optimale pH-Werte von 2-3 eingestellt werden [117].

Bei all diesen Verfahren ist darauf zu achten, dass anorganische Anionen einen Einfluss auf den Verlauf der Fentonoxidation haben können. Dabei sind Fällungsreaktionen, Komplexierungen oder Reaktionen mit dem Hydroxylradikal möglich. Phosphat bildet beispielsweise schwerlösliche Eisen(III)-Phosphate. Außerdem minimieren hohe Konzentrationen an Halogeniden die Konzentration an Hydroxylradikalen, sodass z.B. der Abbau von halogenorganischen Verbindung unterbunden wird [121].

Als Produkte der Fentonoxidation können, soweit diese ohne Photoneneinwirkung stattfindet, niedermolekulare Mono- und Dicarbonsäuren entstehen, die gegenüber einem weiteren Abbau mit Hydroxylradikalen stabil sind [121].

Bei der Behandlung von industriellen Abwässern treten jedoch zwei Probleme auf. Zum einen werden Schlämme gebildet, die im Nachhinein entsorgt werden müssen. Zum anderen erfordert der niedrige pH-Wert eine anschließende Neutralisation, wobei eine

hohe Salzfracht generiert wird [117].

Dennoch sind bei Fenton-Oxidationen die einfache Handhabbarkeit und der simple apparative Aufbau vorteilhaft. Sowohl das Reaktionsgemisch als auch die Produkte stellen kaum eine Gefahr für die Umwelt dar [121].

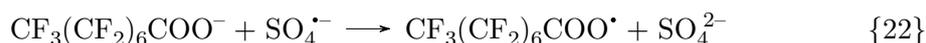
### 3.8.2 Abbau von PFT durch oxidative Verfahren

Die Eignung von AOP-Verfahren wurde im Hinblick auf einen Abbau der PFT in Abwässern untersucht. Diese Versuche zeigten, dass diese Verfahren die PFT-Konzentration kaum oder nur geringfügig reduzieren können. Als Grund dafür wird die durch die Perfluorierung verursachte geringe Elektronendichte an der polaren Kopfgruppe angeführt, welche die Oxidierbarkeit deutlich erschwert [122]. Außerdem kann bei perfluorierten Verbindungen kein Wasserstoff abstrahiert werden, sodass ein Abbau auf diese Weise nicht möglich ist. Versuche, die unter Fenton-Bedingungen abliefen und Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid und UV konnten Perfluorcarbone nicht degradieren [123]. Auch drastische Bedingungen, wie die Kombination von Ozon, Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung, führten bei PFOS nicht zu einem Abbau [124].

Ein Abbau von PFC ist jedoch nasschemisch möglich, dafür wird ein direkter Elektronentransfer benötigt. Peroxodisulfat bildet z.B. durch Photolyse ein Sulfatradikal (vgl. Reaktion 21):



Das Sulfatradikal reagiert gemäß Gleichung 22 direkt mit einer Perfluorcarbonsäure.



Infolge dieses Initialschritts wird eine weitere Reihe von Reaktionen eingeleitet, bei denen schrittweise  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COF}_2$  und  $\text{HF}$  gebildet werden [122]. Hori et al. konnten exemplarisch mit Perfluorcarbonsäuren einen vollständigen Abbau erzielen und Fluoridausbeuten von 75,7-89,7 % erreichen. Hierbei erfolgte die Detektion von kurzkettigen Säuren als Intermediat [123]. Bei höheren pH-Werten entstehen vermehrt OH-Radikale beim Einsatz von Peroxodisulfat. Es konnten unter diesen Bedingungen Perfluorsulfonamide zu Perfluorcarbonsäuren umgesetzt werden [125].

Für 6:2-FTS hängt die Abbaueffizienz stark von der verwendeten AOP-Methode ab [126]. Während unter Fenton-Bedingungen nur ein sehr langsamer Abbau beobachtet wurde, führte der Einsatz von Ozon (pH 11) oder die Kombination von UV-Strahlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu verhältnismäßig höheren Abbauraten. Nach zwei Stunden blieben bei der Kombi-

nation Ultraviolett (UV)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 9,6 % des ursprünglich eingesetzten 6:2-FTS erhalten. Als Produkte entstehen die homologe Reihe der Perfluorcarbonsäuren. Vor allem Trifluoressigsäure blieb über lange Zeit erhalten. Schlussendlich wurde eine Fluoridausbeute von 97 % erreicht.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit kann in zwei Themengebiete unterteilt werden. Im ersten Teil erfolgten Untersuchungen zur selektiven Anreicherung und Abtrennung der PFTs auf Basis der Festphasenextraktion. Anschließend wird im zweiten Teil die Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Quantifizierung der PFT in unten Mikrogramm-pro-Liter-Bereich beschrieben.

Zu Beginn der Arbeiten wurde eine Auswahl an PFT getroffen, die repräsentativ für diese Stoffklasse stehen. Für die Versuche wurden verschiedene Perfluorcarbon-, Perfluorsulfon-, Perfluordicarbonsäuren und das teilfluorierte 6:2-FTS ausgewählt. Zudem wurden Verbindungen mit variierender Kettenlänge verwendet, um einen breiten Polaritätsbereich abzudecken. Die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Für die Untersuchungen ist eine standardisierte Analytik erforderlich, um den Tensidgehalt in den jeweiligen Proben bestimmen zu können. Daher wurde eine HPLC-MS-Methode zur Bestimmung der Konzentrationen entwickelt.

Tabelle 4.1: Eingesetzte per- und polyfluorierte Tenside

Gruppe	Name	Abkürzung	Quantifier [Da]
Sulfon-säuren	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	299
	Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	499
	1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsäure	6:2-FTS	427
Carbon-säuren	Perfluorbutansäure	PFBA	169
	Perfluorpentansäure	PFPeA	219
	Perfluorhexansäure	PFHxA	269
	Perfluorheptansäure	PFHpA	319
	Perfluoroctansäure	PFOA	369
Dicarbon-säuren	Perfluoroctandisäure	PFOc2A	389
	Perfluordecandisäure	PFDe2A	489
	Perfluordodecandisäure	PFDo2A	589

## 4.1 Analytische Methode zur Quantifizierung der verwendeten PFT

Zunächst erfolgte die Optimierung der massenspektrometrischen Detektion. Hierfür wurden die am besten geeigneten Massensignale untersucht. Daran schloss die chromatographische Methodenentwicklung an.

### 4.1.1 Optimierung der massenspektrometrischen Methode

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde eine Direktinjektion der einzelnen Analyten durchgeführt. Aus den Spektren konnte abgeleitet werden, dass Perfluorsulfonsäuren bei der Ionisierung stabile Ionen bilden, da keine Fragmentierungen auftreten. Deswegen wurde zur Quantifizierung dieser PFT das Quasimolekülion ( $[M-H]^-$ ) verwendet (vgl. Tabelle 4.1).

Bei den Perfluorcarbonsäuren hingegen wurden Fragmentierungen bei der Ionisierung beobachtet. Sie neigen dabei zur Abspaltung ihrer Carboxylfunktion. Auch bei den Perfluordicarbonsäuren wurden zwei Fragmentierungen bei der Ionisierung beobachtet. Die Spektren weisen drei Signale auf, wobei zwei davon dominant sind. Es wird sowohl das Quasimolekülanion als auch ein um 108 Dalton niedrigeres Signal detektiert. Zur zweistufigen Spaltung der beiden Carboxylgruppen wurde ein Mechanismus postuliert (siehe Abbildung 4.1).

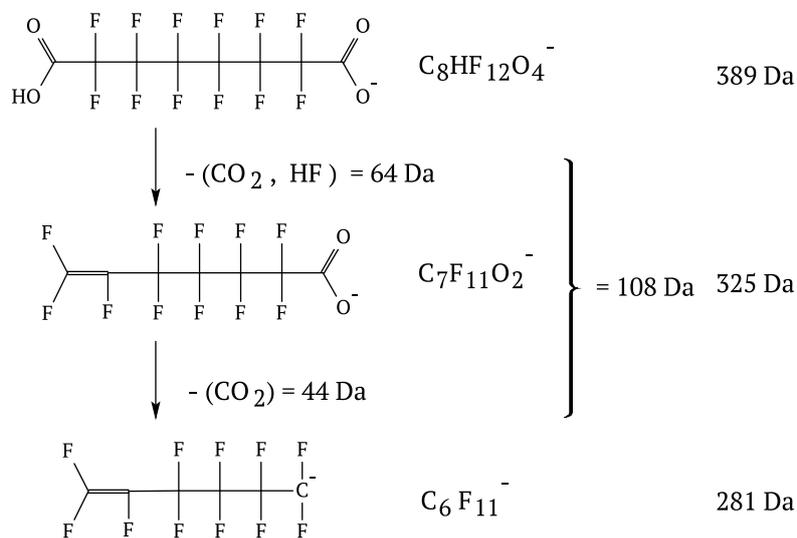


Abbildung 4.1: Postulierter Mechanismus für die Fragmentierung von Perfluordicarbonsäuren am Beispiel von Perfluoroctandicarbonsäure

Im ersten Schritt wird ein Intermediat mit einer Massenabnahme von 64 Dalton gebildet, was einer Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und HF entspricht. Hieraus kann im nächsten Schritt die zweite Carboxygruppe abgespalten werden, was weiteren 44 Dalton entspricht. Die Signalintensität der beiden dominanten Signale sind annähernd identisch, sodass die Quantifizierung über die Extraktion der Massenspur des Quasimoleküls erfolgte. Die zur Quantifizierung verwendeten Massen können Tabelle 4.1 entnommen werden.

#### 4.1.2 Optimierung der chromatographischen Methode

In der DIN-Norm zur Bestimmung von PFT werden verschiedene Methoden zur Trennung der Analyten vorgeschlagen. Die darin beschriebenen Gradienten wurden als Grundlage für die Entwicklung der Trennmethode verwendet. Als Trennsäule wurde eine monolithische RP18-Phase (Onyx Monolithic, *Phenomenex*) eingesetzt. Mit dem in Abbildung 4.2 dargestellten binären Gradienten aus Wasser und Methanol konnten die Analyten hinreichend gut getrennt werden.

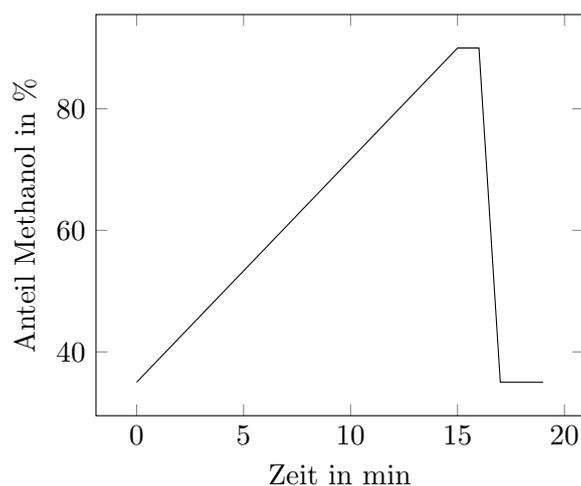


Abbildung 4.2: Optimiertes Gradientenprogramm mit Methanol und Wasser + Ammoniumacetat als Eluenten

Als Startbedingungen wurde, wie in der DIN beschrieben, ein Anteil von 65 % Wasser gewählt, dem zur besseren Ionisierung der Analyten Ammoniumacetat in einer Konzentration von  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  zugesetzt wurde. Im Gegensatz zur DIN-Methode wurde ein höherer Fluss gewählt ( $0,4$  anstatt  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ ) und der Gradient schon nach 15 Minuten beendet. Ein Chromatogramm mit diesen Bedingungen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Sowohl Perfluorhexansäure (PFHxA) und Perfluordodecandicarbonsäure (PFDo2A) als auch 6:2-FTS und PFOA konnten nicht vollständig getrennt werden. Da sich die Massen-

spektren der einzelnen Verbindungen jedoch hinreichend gut unterscheiden und keine Ionensuppression beobachtet wurde, wurde diese Methode für die folgenden Versuche verwendet.

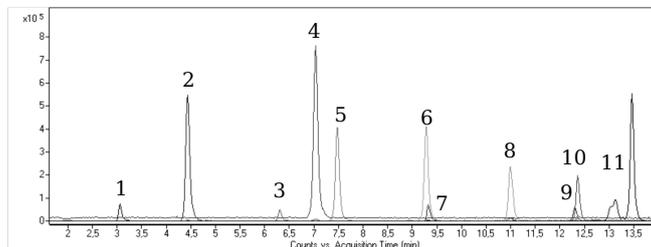


Abbildung 4.3: Überlagerte Massenspektren der Analyten, Reihenfolge: PFOc2A (1), PFBA (2), PFDe2A (3), PFPeA (4), PFBS (5), PFHxA (6), PFDo2A (7), PFHpA (8), 6:2-FTS (9), PFOA (10), PFOS (11)

### 4.2 Festphasenextraktion von PFT auf Polyamid

Ziel der Versuche war es, ein selektives Sorptionsmaterial zu finden. Wie in Kapitel 3.6 dargestellt konnten Kwon et al. [109] zeigen, dass PFT auf Polyamid adsorbieren. Jedoch existieren bisher keine Arbeiten, die Polyamide explizit zur Probenvorbereitung eingesetzt haben. Daher sollen systematische Untersuchungen das Adsorptionsverhalten für den jeweiligen Analyt und den Einfluss von Matrix zeigen. Vorversuche mit Polyamid-Fasern und Polyamid-Pulver zeigten, dass die eingesetzten PFT zur Adsorption neigen. Hierbei wurde schon deutlich, dass der pH-Wert der Probelösung einen entscheidenden Einfluss auf die Adsorptionseffizienz hat.

Um praxisnahe und vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten, wurde die Festphasenextraktion (SPE) für die folgenden Sorptionsversuche eingesetzt. Die Extraktionshülsen sind mit einer stationären Phase aus Polyamid (*Macherey Nagel*, PA6, 3 mL, 200 mg) befüllt.

Die Durchführung der Versuche orientierte sich an der Abfolge, die in den DIN-Methoden zur Anreicherung der PFT eingesetzt wird. Im erste Schritt erfolgte eine Aufgabe von 4 mL ammoniakalischem Methanol (1 %), um vorhandene Kontaminationen von der Festphase zu eliminieren. Zur Entfernung des Methanols und zur Neutralisierung wurde anschließend mit 50 mL Reinstwasser, das mit HCl auf einen pH-Wert von 4 eingestellt wurde, konditioniert. Daran schloss die Aufgabe der Analytlösung an, die alle in Tabelle 4.1 aufgelisteten Analyten in einer Konzentration von jeweils  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  enthielt. Die Desorptionen wurden mit verschiedenen Volumina und Lösemitteln durchgeführt, genauere Angaben befinden sich in den folgenden Unterkapiteln. Das aufgefangene Eluat wurde evaporiert und der Rückstand in 2 mL Methanol / Wasser (50/50 V/V) aufgenommen. Die Analyten in den jeweiligen Fraktionen wurden per HPLC-MS quantifiziert. Daraus wurde das Verhältnis von der aufgegebenen Menge zu der Menge in den jeweiligen Fraktionen bestimmt. Dieser prozentuale Wert wird im Folgenden als Wiederfindungsrate bezeichnet.

### 4.2.1 Einfluss des pH-Werts bei der Probenaufgabe

In Vorversuchen zeigte sich bereits, dass der pH-Wert eine entscheidende Größe für eine optimale Adsorption ist. Daher wurde der pH-Wert der Analytlösungen bei den folgenden Versuchen durch Zugabe von Säure und Lauge auf pH-Werte von 2-5 eingestellt, um dessen Einfluss auf die Sorption zu untersuchen. Die Durchführung erfolgte gemäß der bereits beschriebenen optimierten Bedingungen im Rahmen von Doppelbestimmungen. Die Analyten wurden nach der Adsorption in drei Schritten eluiert:

1. Methanol / Wasser 50/50 (V/V)
2. Methanol
3. Methanol + 1 Vol.-% konz. Ammoniak

Jede dieser Lösungen wurde auf den Gehalt an PFT analysiert. Die Ergebnisse für Lösungen des pH-Werts **2** sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

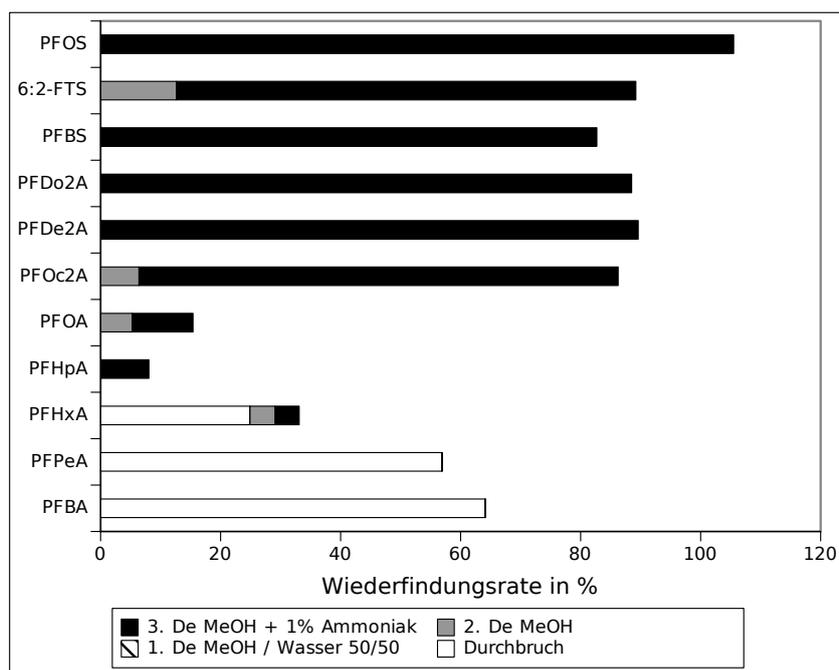


Abbildung 4.4: Wiederfindungsraten der PFT in verschiedenen Fraktionen bei einer Probelösung (pH = 2)

Es zeigt sich, dass bei den kurzkettigen Carbonsäuren bei pH 2 keine Retention eintritt. Zudem zeigen die Wiederfindungsraten der einfachen Carbonsäuren, dass die Summe aller Fraktionen nicht annähernd 100 % ergibt. Der Grund hierfür könnte sein, dass beispielsweise eine irreversible Bindung der Analyten auf der Festphase vorliegt. Polyamide quellen unter Wasserzugabe auf. Durch die starke pH-Wertänderung könnte sich die Struktur so ändern, dass die Carbonsäuren in die Poren der Festphase eingelagert werden, sodass eine Desorption nicht mehr möglich ist. Bei den langkettigen Sulfon- und Dicarbonsäuren hingegen wurde ein solches Verhalten nicht beobachtet, die Wiederfindungsraten lagen bei 90-100 %.

Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei Probelösungen, die auf einen pH-Wert von **3** eingestellt wurden, auf (vgl. Abb. 4.5). Hierbei sind die einfachen Perfluorcarbonsäuren kaum mehr nachzuweisen (WFR  $\leq 10\%$ ), während die Wiederfindungsraten der übrigen Analyten konstant hohe Werte annehmen. Auch hier wurde versucht durch weitere Desorptionsschritten die Carbonsäuren vollständig zu eluieren, jedoch ohne Erfolg.

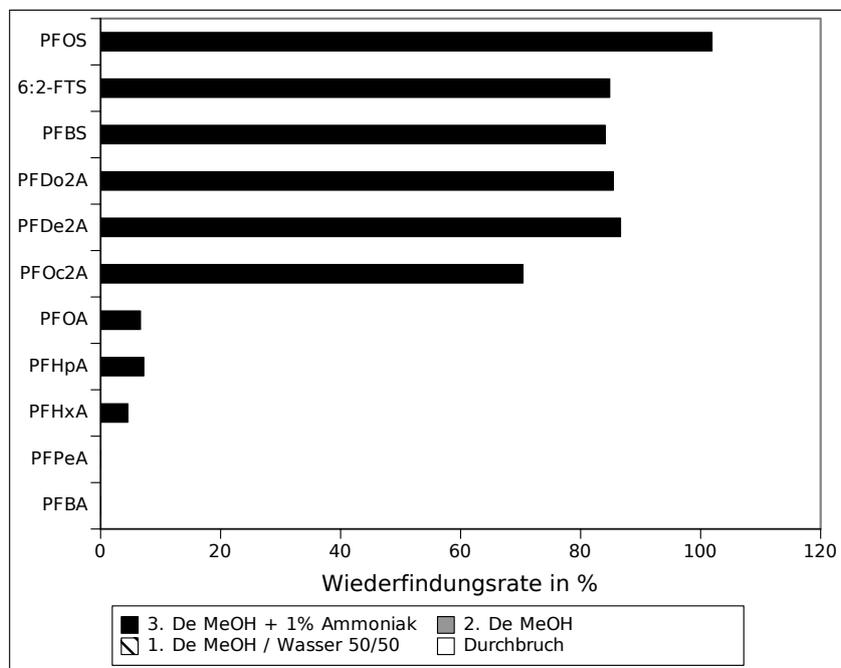


Abbildung 4.5: Wiederfindungsraten der PFT in verschiedenen Fraktionen bei einer Probelösung pH = 3

Bei Versuchen mit Probelösungen, die auf einen pH-Wert von 4 eingestellt wurden, ist eine deutliche Änderung der Wiederfindungsraten festzustellen (siehe Abb. 4.6). Ein Durchbruch konnte nicht mehr beobachtet werden, sodass von einer quantitativen Adsorption ausgegangen werden kann. Die Desorption erfolgte bei Elution mit Methanol nur teilweise. Erst durch eine Erhöhung der Basizität durch Beimischung von 1 %-igem Ammoniak wird diese größtenteils erreicht.

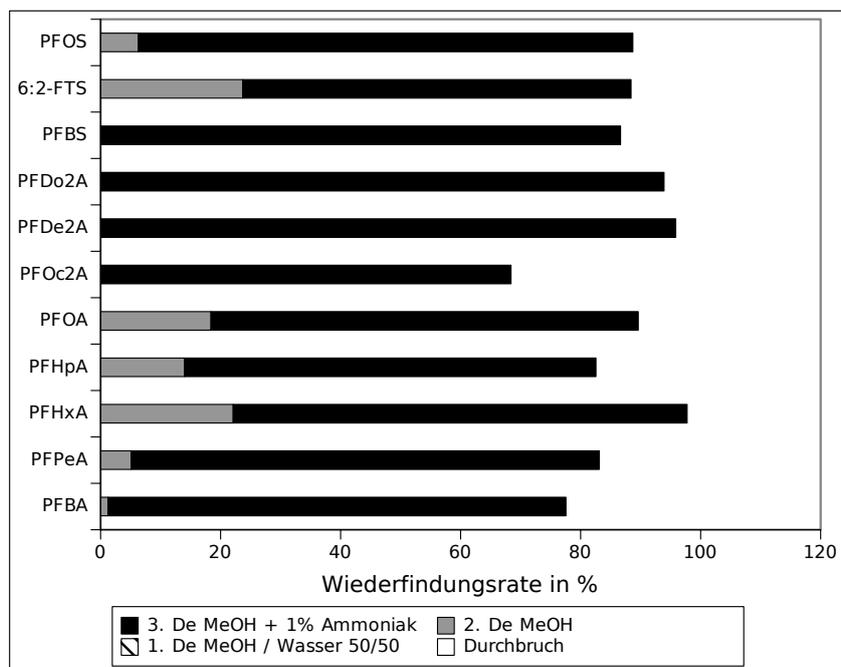


Abbildung 4.6: Wiederfindungsraten der PFT in verschiedenen Fraktionen bei einer Probelösung pH = 4

Die Festphasenanreicherungen bei einem pH-Wert von 5 sind in Abb. 4.7 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass auch bei diesem pH-Wert alle PFT auf dem Polyamid zurückgehalten werden. Reines Methanol leitet die Desorption größerer Analytmengen ein, was für eine schwächere Adsorption spricht. Nur für die sehr polaren Perfluordicarbonsäuren wird zur Elution ammoniakalisches Methanol benötigt.

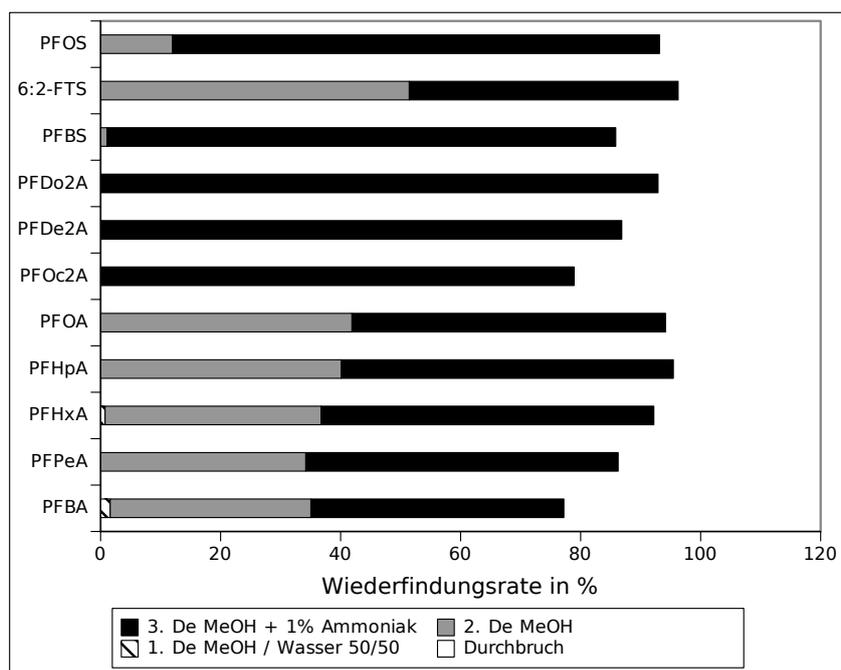


Abbildung 4.7: Wiederfindungsrate der PFT in verschiedenen Fraktionen bei einer Probelösung  $\text{pH} = 5$

Aus dem Vergleich der Versuchsreihen kann geschlussfolgert werden, dass ab einem  $\text{pH}$ -Wert von 4 kein Durchbruch der Analyten bei der SPE-Anreicherung erfolgt. Aufgrund dessen wurde der Fokus bei den Folgeversuchen auf die Desorption gelegt, da insbesondere die Summe der einzelnen Wiederfindungsschritte nicht immer 100 % ergeben. Um festzustellen, ob sich noch Analyten auf der Festphase befinden, wurden weitere Versuche durchgeführt.

Dazu wurde zunächst mit Methanol (+ 5 Vol.-% konz. Ammoniak) gefolgt von einer wässrigen  $\text{LiOH}$ -Lösung ( $\beta = 1 \text{ g L}^{-1}$ ) eluiert. In den Eluatzen konnten jedoch keine der Analyten gefunden werden. Denkbar ist ein Messfehler der LC-MS-Messung, da hier kein isopenmarkierter Standard zur Korrektur verwendet wurde.

Schließlich kann festgestellt werden, dass bei der Sorption auf Polyamid leicht saure Bedingungen optimal sind. Inwieweit der  $\text{pH}$ -Wert abgesenkt werden muss, hängt von den eingesetzten Analyten ab. Bei alleiniger Analyse von Perfluorsulfon- und Dicarbonsäuren kann der  $\text{pH}$ -Wert auf einen Wert von 2 gesenkt werden. Bei der gleichzeitigen Analyse von Perfluorcarbonsäuren sollte hingegen ein  $\text{pH}$ -Wert von 4 nicht unterschritten werden.

Die in den nachfolgenden Kapiteln gezeigten Untersuchungen wurden mit den in diesem Kapitel beschriebenen optimierten Bedingungen durchgeführt, welche im Folgenden kurz

zusammengefasst werden. Sowohl die Analyt- als auch die Konditionierungslösung wurden mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Die PFT haben  $pK_s$ -Werte kleiner 1, sodass die Verbindungen als Anionen vorliegen und an Anionentauschern bzw. kationischen funktionellen Gruppen retardiert werden. Bei diesen sauren pH-Bedingungen liegen die terminalen Amine bzw. die Amidbindungen des Polyamids protoniert vor. An den positiv geladenen Gruppen können die anionischen Tenside gebunden werden. Durch Erhöhung des pH-Werts wird das Polyamid wieder deprotoniert und die Elution der Tenside tritt ein. Durch den Einsatz dieser Bedingungen konnten auch erhöhter Anzahl an Versuchen ( $n = 5$ ) eine hohe Wiederfindung erreicht werden (vgl. Abb. 4.8).

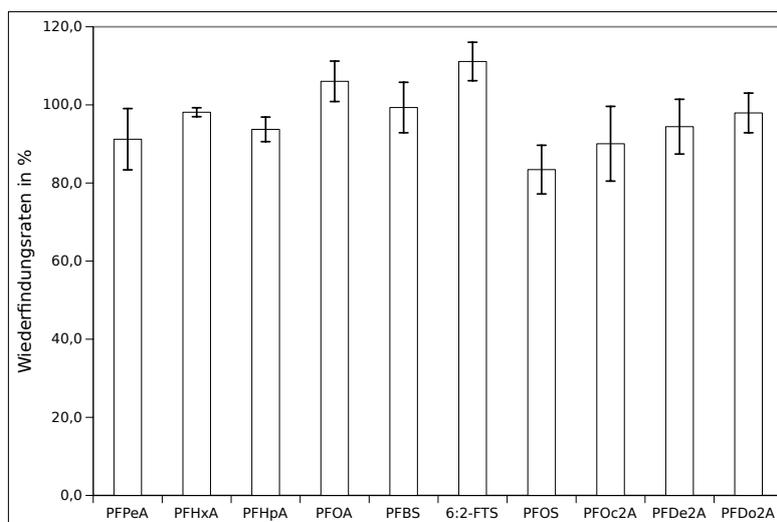


Abbildung 4.8: Anreicherung von PFT unter optimierten Bedingungen auf einer Polyamid-SPE ( $n = 5$ )

#### 4.2.2 Einfluss des Eluenten auf die Desorption

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass hauptsächlich der pH-Wert der Lösung eine entscheidende Rolle spielt. Folgendes Experiment soll zeigen, ab welchem pH-Wert die Elution der Analyten eintritt. Die Sorption der PFT wurde unter den bereits beschriebenen Bedingungen (s. Kap. 4.2) durchgeführt. Danach erfolgte in drei folgenden Schritten die Elution der Analyten mit folgenden LiOH-Lösungen.

1.  $1 \text{ mg L}^{-1}$  LiOH (wässrig), pH 8,3
2.  $10 \text{ mg L}^{-1}$  LiOH (wässrig), pH 10,1
3.  $100 \text{ mg L}^{-1}$  LiOH (wässrig), pH 11,0

Das Ergebnis dieses Versuchs (Doppelbestimmung) ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

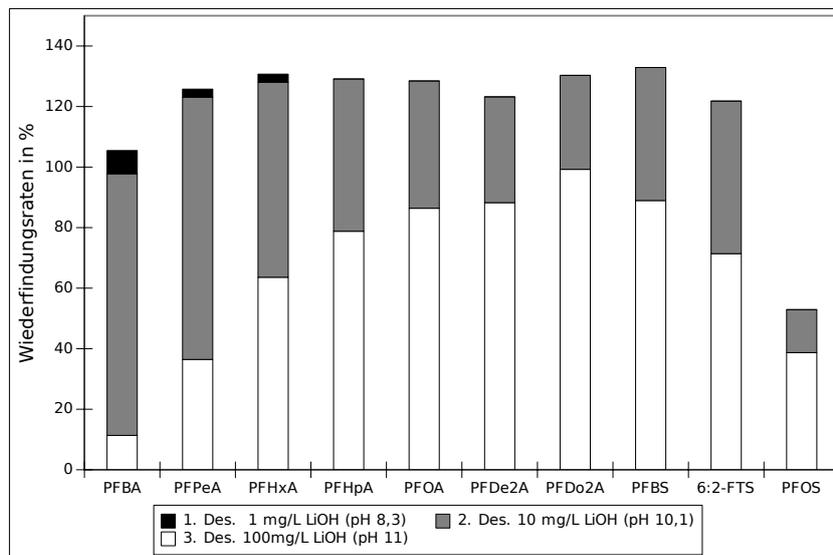


Abbildung 4.9: Variation des pH-Werts bei der Desorption

Hierbei wird gezeigt, dass erst im dritten Desorptionsschritt die Analyten vollständig eluiert wird. Außerdem wird mit steigender Kettenlänge ein höherer pH-Wert zur Elution benötigt. PFOS fällt mit seiner deutlich geringeren Wiederfindungsrate auf. Auf den Einsatz von Methanol kann bei diesem Analyten nicht verzichtet werden.

Um zu überprüfen, ob ein hoher pH-Wert der Hauptfaktor für eine vollständige Elution der Analyten ist, wurde nacheinander mit den folgenden Lösungen eluiert:

1. LiOH 1 g l<sup>-1</sup> (wässrig)
2. LiOH 1 g l<sup>-1</sup> (methanolisch)
3. NH<sub>3</sub> (1 Vol.-% Konz.) (methanolisch)

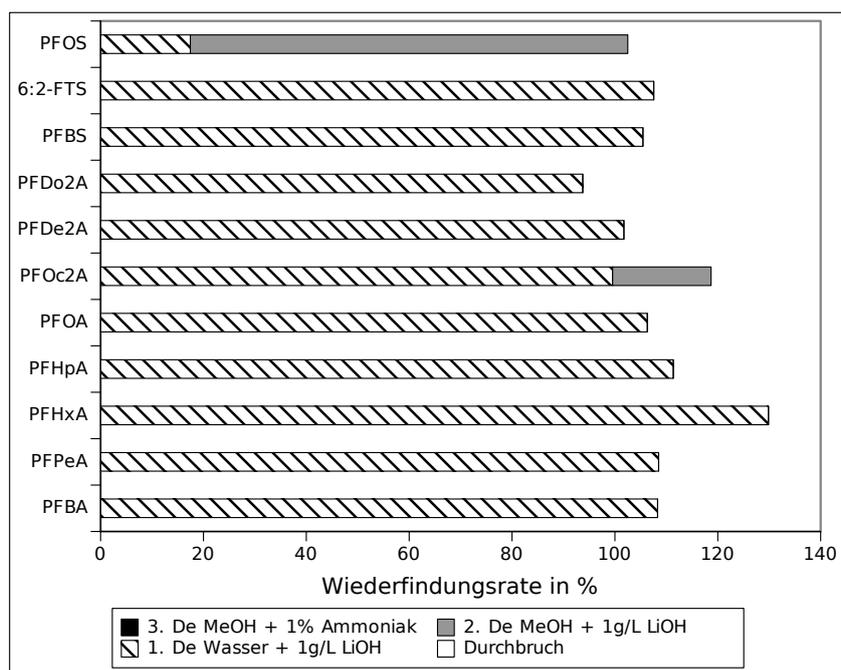


Abbildung 4.10: Variation des Desorptionsmittels bei PA-SPE

Bei der Betrachtung der Wiederfindung (vgl. Abb. 4.10,  $n = 2$ ) bestätigt sich, dass im Wesentlichen die Anhebung des pH-Werts zur Mobilisierung der Analyten führt, unabhängig davon, ob Methanol oder Wasser eingesetzt wird. Nur bei PFOS wird wiederum ein abweichendes Verhalten beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass PFOS, im Vergleich zu den anderen PFTs, eine überraschenderweise hohe Bindungsstärke auf der Polyamid-Festphase hat.

### 4.2.3 Optimierung des Elutionsvolumens

Im folgenden Kapitel wurde die Optimierung des Volumens an benötigtem Desorptionsmittel durchgeführt. Nach Beladung der Festphase wurden schrittweise jeweils 500  $\mu$ L Methanol mit 0,1 Vol.-% konzentriertem Ammoniak auf die Kartusche gegeben. Die Fraktionen wurden getrennt gesammelt und der PFT-Gehalt quantifiziert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte PFT in die Darstellung aufgenommen und die jeweils höchste gemessene Konzentration auf den Wert 1 normiert.

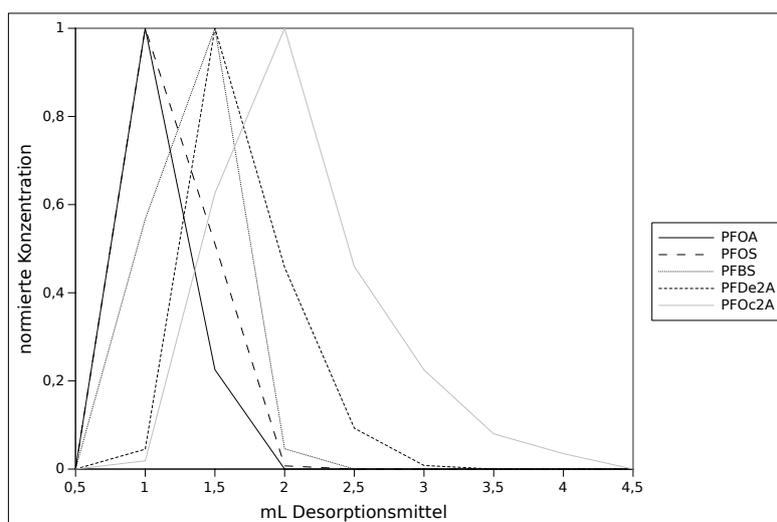


Abbildung 4.11: Untersuchung des Retentionsverhaltens ausgewählter PFT einer PA-SPE-Kartusche durch eine fraktionierte Desorption

In der ersten Fraktion wurden keine Analyten detektiert. Hauptursache hierfür wird das Totvolumen der Kartusche von etwa 0,5 mL sein. In der zweiten Fraktion (1,0 mL) ist der Hauptanteil der Carbonsäuren enthalten. PFBS hingegen kann hauptsächlich in Fraktion 3 (1,5 mL), Perfluorooctandicarbonsäure (PFOc2A) sogar erst in Fraktion 4 (2,0 mL) nachgewiesen werden. Aus diesen Messreihen kann geschlossen werden, dass 4,5 mL Desorptionsmittel für eine vollständige Desorption aller PFT notwendig ist. Sofern keine Dicarbonsäuren vorhanden sind, würden auch 2 mL ausreichen.

#### 4.2.4 Rückhaltevermögen von PA-SPE

Zur Untersuchung der Beladbarkeit von Polyamid durch PFT wurden exemplarisch die drei Analyten Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluordecandicarbonsäure (PFDe2A) und PFOS ausgewählt. Mittels einer Schlauchpumpe wurde Analytlösung (Konzentration der Tenside jew.  $1 \text{ mg L}^{-1}$  in Wasser,  $\text{pH} = 4$ ) kontinuierlich über die SPE-Kartusche geführt. In regelmäßigen Abständen (ca. 500 mL) wurde das Eluat aufgefangen und daraus dann jeweils der Tensidgehalt bestimmt.

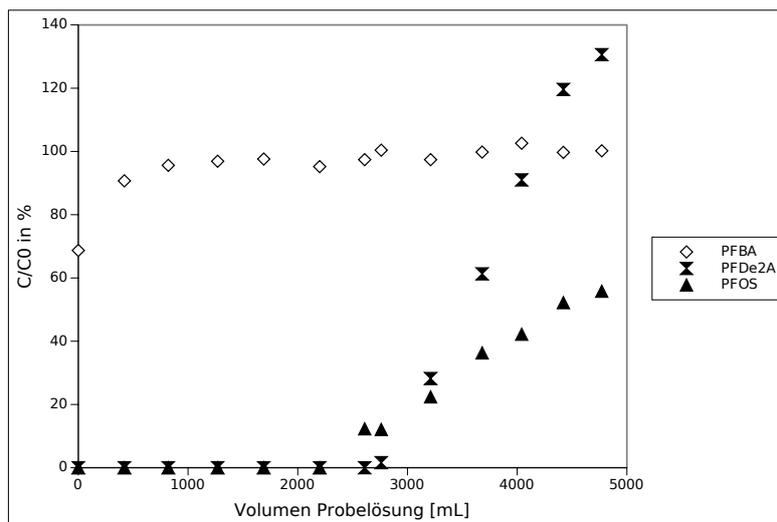


Abbildung 4.12: Ermittlung des Durchbruchs von drei ausgewählten PFT auf einer PA-SPE bei einer kontinuierlichen Analytaufgabe

Wie in Abbildung 4.12 ersichtlich wird, tritt der Durchbruch von PFBA schon direkt am Anfang des Versuchs ein. Die länger-kettigen Verbindungen hingegen werden deutlich besser zurückgehalten, hier tritt der Durchbruch erst nach gut 2,5 L ein.

Auffällig ist jedoch, dass die Wiederfindung für PFDe2A zum Ende hin höhere Werte als 100 % annimmt. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass PFOS eine höhere Affinität zum Polyamid hat und damit PFDe2A langsam verdrängt. Für diese Theorie spricht, dass die PFOS-Konzentration nur langsam ansteigt und am Ende des Versuchs noch immerhin 40 % dieses PFTs zurückgehalten wird. Der Durchbruch der beiden Tenside erfolgt bei 2,5 L. Hieraus lässt sich eine Beladungskapazität des Polyamids für beide Tenside von  $12,5 \text{ mg g}^{-1}$  berechnen.

### 4.2.5 Matrixeinflüsse

Da eine Anreicherung der PFT bei matrixhaltigen Proben erfolgen soll, wurden der Einfluss von verschiedenen Substanzen auf den Rückhalt hin untersucht. Dazu wurden die PFT-Lösungen mit verschiedenen Verbindungen aufgestockt, um festzustellen, inwieweit diese einen Einfluss auf die SPE-Anreicherung haben. Hierfür wurden zum einen Natriumdodecylsulfonat und Octansulfonsäure als Vertreter von nichtfluorierten Tensiden und zum anderen die in Galvaniken oftmals häufig vorkommenden Anionen Chromat, Fluorid, Oxalat und Sulfat ausgewählt.

#### 4.2.5.1 SDS

Zur Untersuchung des Einflusses von SDS wurde jeweils 50 mL einer reinen PFT-Lösung und einer PFT-Lösung, die mit SDS in einer Konzentration von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  aufgestockt wurde, auf die PA-SPE aufgegeben. Die Elution erfolgte mit 4 mL 0,1 % Ammoniak in Methanol. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

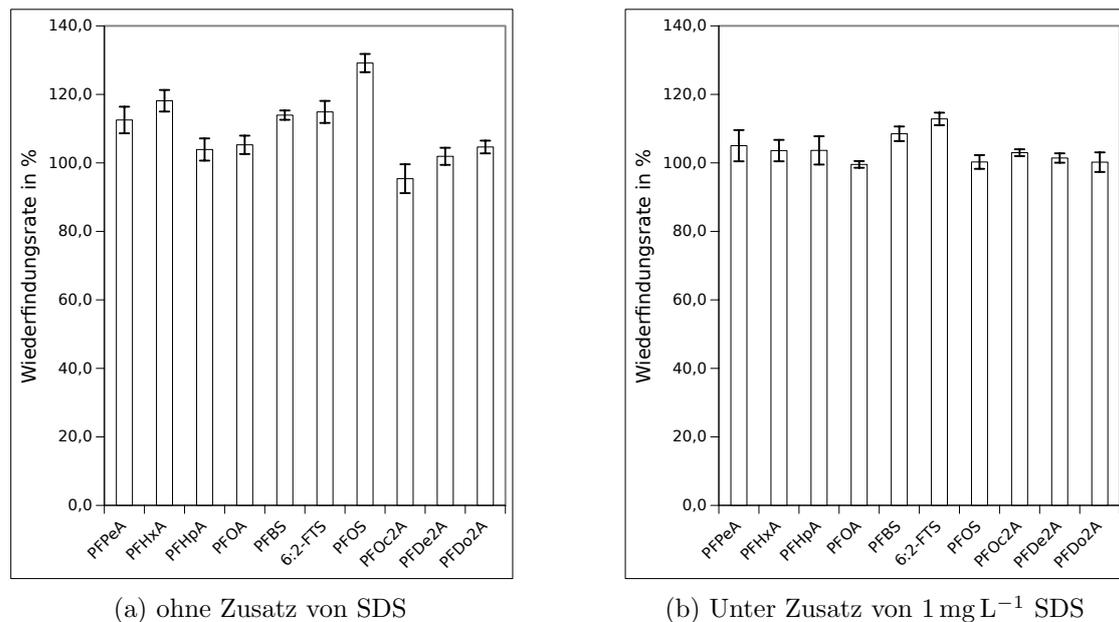


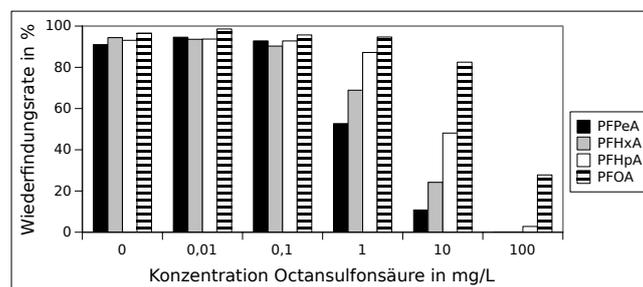
Abbildung 4.13: Einfluss eines nichtfluorierten Anionentensids (SDS) auf die Wiederfindungsrate einer PA-SPE ( $n = 6$ )

Bei der Quantifizierung der PFT konnte in den Eluaten SDS nachgewiesen werden. Diese Beobachtung zeigt, dass SDS auch zur Adsorption auf Polyamid neigt. Dennoch demonstriert diese Versuchsreihe, dass trotz des 20-fachen Überschusses an SDS sich der Rückhalt an PFT nicht signifikant änderte. Zudem wird deutlich, dass die ionischen

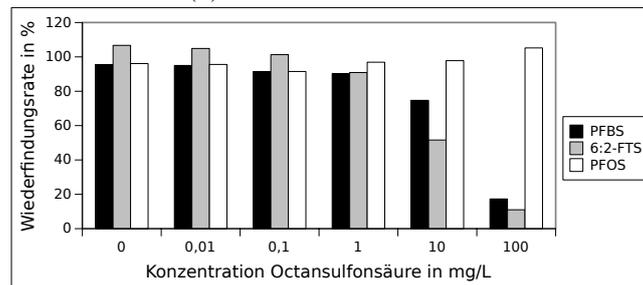
Wechselwirkungen nicht der alleinige Grund für die starke Adsorption der PFT ist. Ein wichtiger Aspekt ist die spezielle Polarität bedingt durch den amphiphilen Charakter.

#### 4.2.5.2 Octansulfonsäure

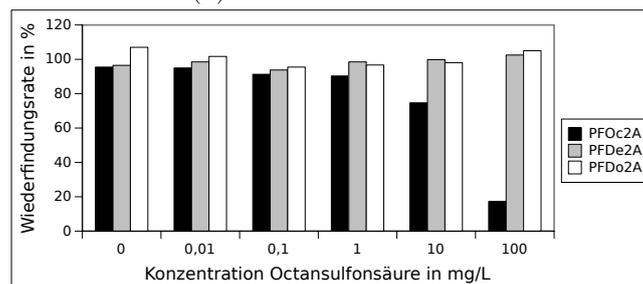
Die gleichen Versuche erfolgen mit dem nichtfluorierten Analogon von PFOS, der Octansulfonsäure (OSA). Daher wurde dieses Tensid in Konzentrationen von 0,01-100 mg L<sup>-1</sup> zugesetzt. Die Ergebnisse können Abb. 4.14 entnommen werden.



(a) Perfluorcarbonsäuren



(b) Perfluorsulfonsäuren



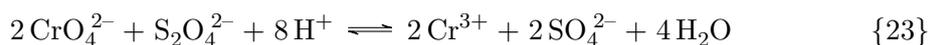
(c) Perfluordicarbonsäuren

Abbildung 4.14: Einfluss von Octansulfonsäure (jew. 50 mL Probe) auf die PFT-Wiederfindungsrate bei PA-SPE (200 mg)

Während bei geringen OSA-Konzentrationen kein Einfluss auf den Rückhalt der Perfluorcarbonsäuren beobachtet werden kann, nimmt dieser ab einer Konzentration von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ab. Bei den drei PFT PFOS, PFDe2A und PFDo2A hingegen konnte keine Abnahme der Wiederfindungsrate festgestellt werden. Sogar bei einem 2000-fachem Überschuss der OSA lag diese bei fast 100 %.

### 4.2.5.3 Chrom (VI)

Da PFT in galvanischen Bädern zusammen mit großen Mengen an sechswertigem Chrom vorkommen, wurde die Auswirkung von Dichromat auf die Polyamid-Sorption der PFT untersucht. Es zeigte sich, dass dieses Anion sichtbar auf der Festphase der SPE-Kartusche adsorbiert. Aufgrund des hohen oxidativen Potenzials sollte eine Verschleppung in folgende Analyseschritte unterbunden werden. Daher wurde untersucht, wie sich eine vorherige Reduktion von Cr(VI) auf die PA-SPE auswirkt. Dithionit erwies sich als ein geeignetes Reagenz, welches mittels der in Gleichung 23 beschriebenen Reaktion Chrom(VI) zur dreiwertigen Spezies reduziert.



Der Versuch erfolgte mit einer PFT-Lösung, der Kaliumdichromat in einer Konzentration von  $100 \text{ mg L}^{-1}$  zugesetzt wurde. Anschließend wurde Dithionit ( $3 \text{ mL}$ ,  $\beta = 1 \text{ g L}^{-1}$ ) zur Reduktion zugegeben. Um danach den stark alkalischen pH-Wert auszugleichen, wurden  $2 \text{ mL}$  2 %ige Schwefelsäure (V/V) zugegeben. Die resultierende Lösung wurde auf die SPE-Kartusche aufgegeben. Die Wiederfindungsraten der PFT (vgl. Abb. 4.15) zeigen, dass die Reduktion mit Dithionit und anschließender Anpassung des pH-Werts ein geeignetes Verfahren für die Bestimmung des PFT-Gehalts in Chrom-(VI)-haltigen Proben ist.

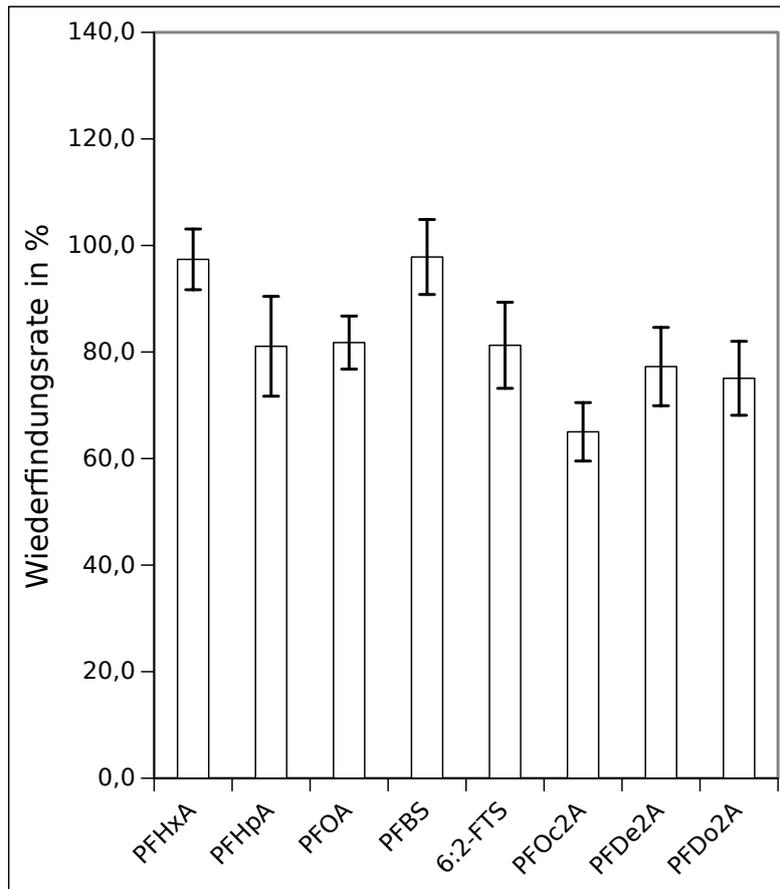
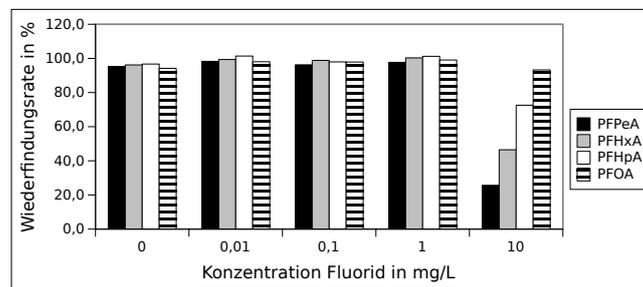


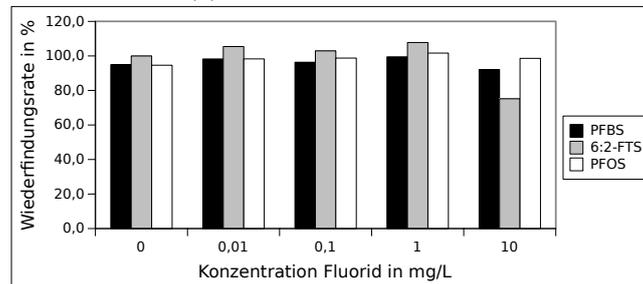
Abbildung 4.15: Wiederfindungsraten von PFT nach Reduktion von Chrom (VI) mit Dithionit (n = 5)

#### 4.2.5.4 Fluorid

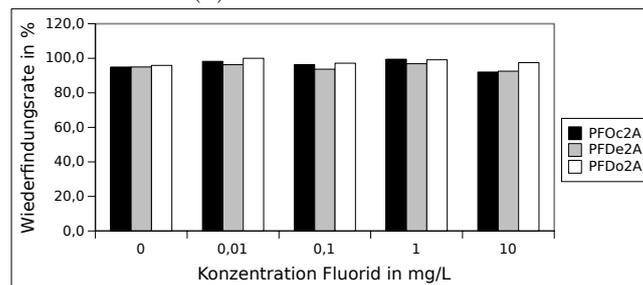
Die Durchführung der Matrixversuche mit Fluorid erfolgte analog zu dem Versuch mit Octansulfonsäure (s. Kap. 4.2.5.2). Die Ergebnisse sind in Abb. 4.16 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Adsorption der Perfluorcarbonsäuren bis zu einem Zusatz von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  vergleichbar mit den fluoridfreien Proben ist. Erst bei einer Erhöhung des Fluoridgehalts um den Faktor 10 bricht die Wiederfindungsrate ein. Der Einbruch ist umso stärker, je länger die Kette der PFT ist. Damit zeigt sich für die Monocarbonsäuren, dass die Sorption bei höherem Fluoridgehalt von der Kettenlänge und somit von der Polarität abhängt. Bei den Sulfon- und Dicarbonsäuren konnte dieses Verhalten bei den gewählten Fluoridkonzentrationen hingegen nicht beobachtet werden.



(a) Perfluorcarbonsäuren



(b) Perfluorsulfonsäuren

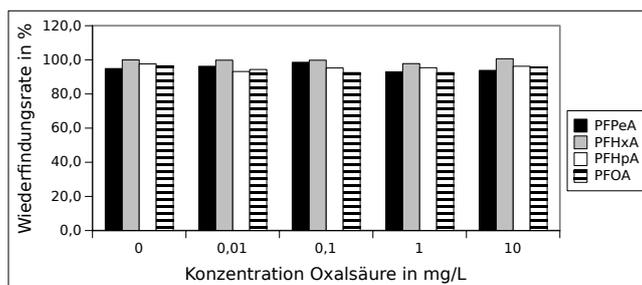


(c) Perfluordicarbonsäuren

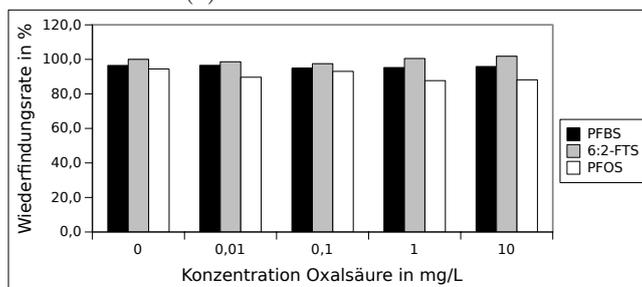
Abbildung 4.16: Einfluss von Fluorid (jew. 50 mL Probe) auf die PFT-Wiederfindungsrate bei PA-SPE (200 mg)

#### 4.2.5.5 Oxalsäure

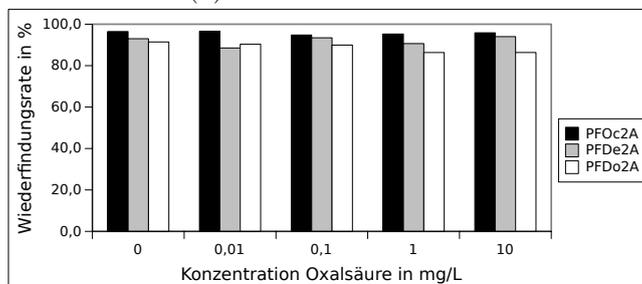
Es erfolgten Versuche mit Zusatz von Oxalsäure als Vertreter von Dicarbonsäuren, da hier eine starke Wechselwirkung mit den positiv geladenen Ankergruppen des Polyamid erwartet wurden. Die Ergebnisse (Abb. 4.17) zeigen jedoch, dass bei keinem der untersuchten Analyten der Oxalsäuregehalt einen Einfluss auf die jeweilige Wiederfindung hat.



(a) Perfluorcarbonsäuren



(b) Perfluorsulfonsäuren

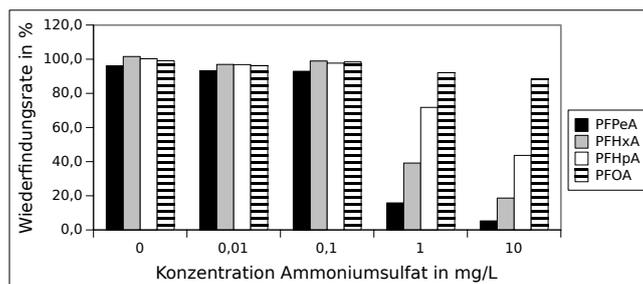


(c) Perfluordicarbonsäuren

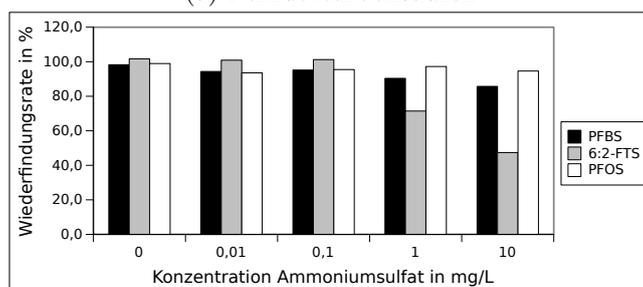
Abbildung 4.17: Einfluss von Oxalsäure (jew. 50 mL Probe) auf die PFT-Wiederfindungsrate bei PA-SPE (200 mg)

## 4.2.5.6 Ammoniumsulfat

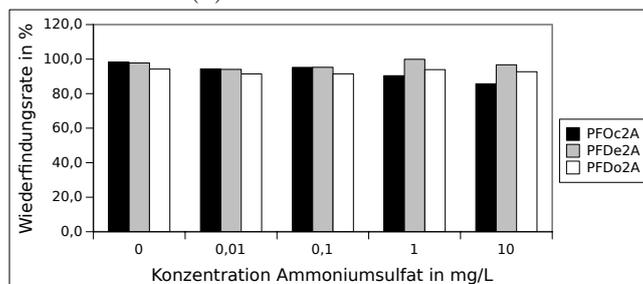
Abschließend wurden die Wiederfindungsraten bei Zusatz von Ammoniumsulfat bestimmt. Sowohl das Kation als auch das Anion sind häufige Vertreter in galvanischen Abwässern. Die in Abbildung 4.18 dargestellten Diagramme zeigen, dass schon eine Konzentration von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ausreicht, um die Adsorption der Perfluorcarbonsäuren zu vermindern. Zudem ist auch die kontinuierliche Abnahme des Rückhalts von 6:2-FTS auffällig, die im Vergleich sogar stärker ist als die des PFBS.



(a) Perfluorcarbonsäuren



(b) Perfluorsulfonsäuren



(c) Perfluordicarbonsäuren

Abbildung 4.18: Einfluss von Ammoniumsulfat (jew. 50 mL Probe) auf die PFT-Wiederfindungsrate bei PA-SPE (200 mg)

#### 4.2.6 Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass sich Polyamid im Prinzip als Sorptionsmaterial für PFT eignet, da es zur Anreicherung der PFT und Abtrennung der Matrix eingesetzt werden kann. Bei der Optimierung der Sorptionsbedingungen ergab sich unter anderem, dass ein pH-Wert von 4 für die Sorption der Analyten am günstigsten ist. Bei diesem pH-Wert liegt der Stickstoff des Polyamids protoniert vor, sodass ionische Wechselwirkungen zwischen den PFT und der festen Phase erfolgen können. Bei niedrigeren pH-Werten wurden bei Perfluorcarbonsäuren jedoch Verluste beobachtet.

Durch Erhöhung des pH-Werts können die PFT vom Polymer eluiert werden. Dabei fiel auf, dass die aufgrund der erhöhten Affinität bei länger-kettigen PFT ein höherer pH-Wert zur Desorption benötigt wird. Vor allem PFOS zeigt eine so hohe Bindungstendenz zur Festphase, dass eine alleinige Erhöhung des pH-Werts zur Elution nicht ausreicht. Erst beim Zusatz von Methanol erfolgt die Desorption des Analyten.

Zudem wurde festgestellt, dass die Probenmatrix z. T. die Wiederfindungsraten beeinflusst. Je höher der Matrixgehalt ist desto stärker kann die Adsorption abnehmen. Hier zeigen vor Allem die Perfluorcarbonsäuren schwächeren Rückhalt je höher die Konzentration von auf dem Adsorbentmaterial konkurrierenden Verbindungen ist. PFOS hingegen sorbiert relativ matrixunabhängig auf Polyamid. Daher wäre dieses Material für die alleinige Analytik dieser Verbindung gut geeignet.

Verglichen mit der konventionellen Anreicherung mittels schwachen Anionenaustauschern (vgl. Kapitel 3.2.5) ist Polyamid nur bedingt geeignet. Problematisch ist vor allem die abnehmende Sorption bei höheren Konzentrationen von Salzen. Außerdem ergeben die Untersuchungen, dass auf den unbedachten Einsatz von Polyamid bei der Probenvorbereitung verzichtet werden sollte. Der Kunststoff wird beispielsweise in Spritzenfiltern eingesetzt, sodass bei der Filtration von Proben Minderbefunde durch Sorption entstehen können.

### 4.3 Sorptionsversuche auf PTFE

Als weiteres potenzielles Sorptionsmaterial wurde PTFE untersucht. Es wurde erwartet, dass attraktive Wechselwirkungen der Fluoralkylketten mit dem Fluoropolymer eintreten. Darüber sollte eine selektive Anreicherung der PFT erreicht werden.

Es ist literaturbekannt, dass PFT zur Sorption auf PTFE neigen [127]. Daher wird dieses Polymer in der Regel bei allen analytischen Schritten durch andere Materialien substituiert. Bisher wurde dieses Phänomen, dass die Tenside auf diesem Polymer adsorbieren, noch nicht zur Analytik eingesetzt. Daher soll in den folgenden Versuchen gezeigt werden, ob durch den Einsatz von PTFE eine selektive Analytik von per- und polyfluorierten Verbindungen ermöglicht werden kann.

#### 4.3.1 Sorption auf Spritzenfiltern aus PTFE

Für die ersten Vorversuche wurden Spritzenvorsatzfilter aus PTFE eingesetzt, um generell zu untersuchen, ob eine Sorption der Analyten auf dem Material stattfindet. Dazu wurde eine PFT-haltige Lösung in eine Kunststoffeinwegspritze aufgezogen. Anschließend erfolgte die Filtration durch einen Spritzenfilter und das Permeat aufgefangen. Um gleichzeitig festzustellen, ob die PFT adsorbieren, wurden diese in einem weiteren Schritt vom Filter mit alkalischem Methanol (0,1 % V/V konzentrierter Ammoniak) eluiert.

Die Ergebnisse dieses Versuchs zeigen jedoch, dass abgesehen von PFOS keiner der untersuchten Analyten auf dem Filtermaterial adsorbiert. Vermutlich ist die Polarität infolge der anionischen Kopfgruppe zu groß für eine Adsorption. Daher wurde die Probelösung mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1,3 eingestellt und der Versuch wiederholt. Hierbei zeigte sich, dass PFOS und 6:2-FTS nahezu vollständig adsorbieren, während die anderen eingesetzten PFT entweder kaum oder gar nicht auf dem Material festgehalten werden.

In weiteren Versuchen soll untersucht werden, ob die Spritzenfilter auch PFT aus Realproben zurückhalten. Hierfür wurde eine Probe, die aus einer Galvanik stammt und sowohl Chrom (VI) als auch 6:2-FTS enthält, filtriert und der Rückhalt quantifiziert werden. Es zeigte sich, dass die relative Adsorption von 6:2-FTS nur in sehr geringen Mengen erfolgt. Daher erfolgten weitere Experimente, um die Kapazität näher zu bestimmen.

Hierfür wurde die Adsorption in kleinen Schritten durchgeführt, indem hintereinander jeweils fünfmal 2 mL einer PFT-Lösung (jew.  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) durch den Filter gedrückt und das Filtrat beprobt wurde. In Abbildung 4.19 ist das Ergebnis dieses Versuchs dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur ausgewählte PFT in die Darstellung aufgenommen.

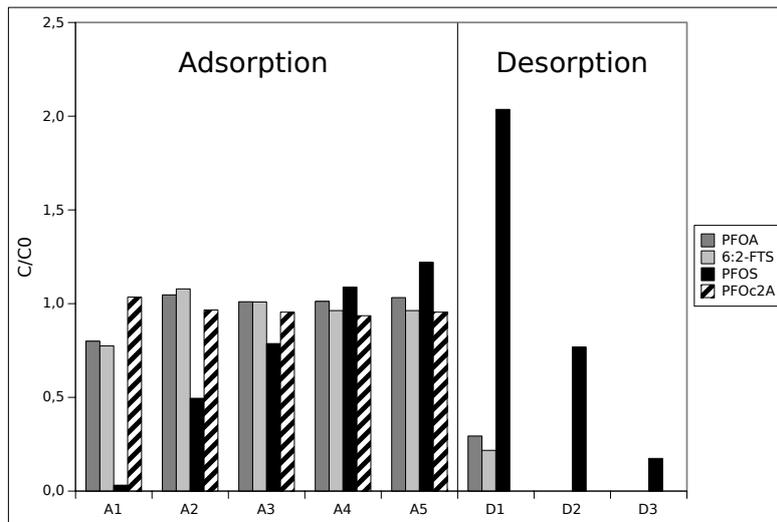


Abbildung 4.19: Untersuchung des Ad- und Desorptionsverhaltens ausgewählter PFT auf PTFE-Spritzenfiltern. Sequenz von fünf Adsorptionsschritten (A1-A5) und drei Desorptionsschritten (D1-D3)

Bei den fünf Adsorptionsschritten änderte sich die Konzentration von der ursprünglichen Lösung ( $C_0$ ) hin zum Eluat ( $C$ ) kaum ( $C/C_0$ -Verhältnis  $\approx 1$ ). Damit zeigt sich, dass diese keinen Rückhalt auf dem Material finden. In der ersten Fraktion A1 werden PFOA und 6:2-FTS noch in geringen Mengen auf dem Polymer zurückgehalten. In der zweiten Fraktion A2 ist die Kapazität des Materials jedoch schon erschöpft, da diese Analyten zu 100 % im Filtrat wiedergefunden werden. Nur bei PFOS lässt sich über alle Fraktionen eine stetige Zunahme der Konzentration feststellen.

Um den Rückhalt von PFOS auf der PTFE-Oberfläche zu bestätigen, wurden anschließend drei Desorptionsschritte mit jeweils 2 mL ammoniakalischem Methanol durchgeführt. Im ersten Schritt konnte noch ein hoher Gehalt aller Analyten bestimmt werden, diese stammen aus der Verschleppung infolge des Totvolumen des Filters.

Das Adsorptionsverhalten von PFOS weicht deutlich von dem der anderen PFT ab. Im ersten Desorptionsschritt wird für dieses PFT ein  $C/C_0$ -Wert von etwa 2 bestimmt. Dieser ist im Vergleich mit den restlichen Analyten deutlich größer. In den Folgefraktionen D2 und D3 konnte nur noch PFOS nachgewiesen werden, was eine entsprechende Adsorption bestätigt.

Um das Problem der Verschleppung zu eliminieren, wurde zusätzlich ein Waschschrift nach der Adsorption eingefügt. Hierfür wurden 2 mL Wasser, dem 1 Vol.-% Essigsäure zugesetzt wurde, verwendet. Außerdem sollte die Eignung eines alternativen Desorptionsmittels untersucht werden. Die Desorption erfolgte erst mit 2 mL MTBE (+ 0,1 % V/V

konz.  $\text{NH}_3$ ), dann mit 2 mL Methanol (+ 1 % V/V konz.  $\text{NH}_3$ ). Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

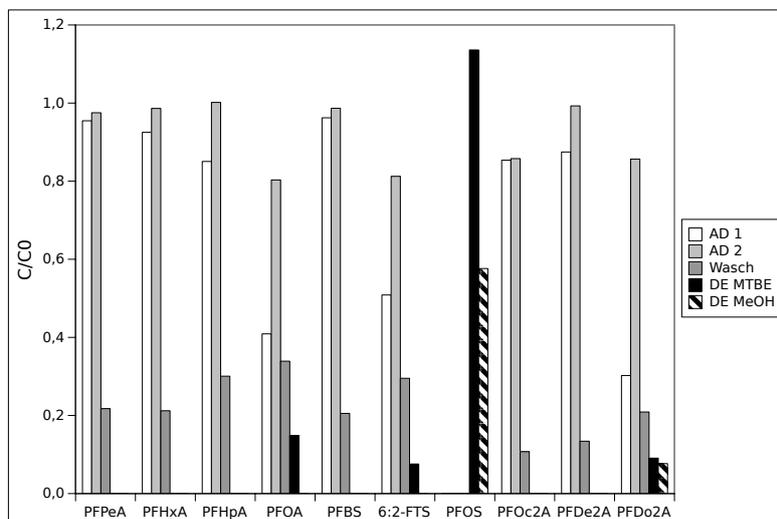


Abbildung 4.20: Ad- und Desorptionsverhalten von PFT auf PTFE-Spritzenfiltern. Sequenz: Beladung in zwei Adsorptionsschritten (AD1 und AD2), Waschschrift, Desorption erst mit MTBE, dann mit MeOH

Die bisherigen Resultate, dass tendenziell langkettige PFT zurückgehalten werden, werden auch durch dieses Experiment bestätigt. Die kurzkettigen PFT werden durch den Waschschrift aufgrund nicht erfolgter Sorption aus dem Filter entfernt und sind somit im Desorptionsschrift nicht mehr nachweisbar.

Diese Vorversuche zeigten, dass PTFE als Adsorbiermaterial für langkettigere PFT Potenzial hat. Die Spritzenfilter haben sich für weitere Untersuchungen jedoch als ungeeignet erwiesen. Zwar haben diese den Vorteil, dass die Handhabung simpel ist und im selben Schrift adsorbiert und filtriert wird, was die Probenvorbereitungszeit reduziert. Nachteilig ist jedoch die geringe Kontaktzeit und die geringe Oberfläche des Polymers, sodass die PFT kaum in Kontakt mit der Membran geraten. Daher wurde im folgenden Kapitel die Eignung von PTFE-SPE untersucht.

#### 4.3.1.1 Festphasenextraktion

SPE-Extraktionshülsen mit PTFE als stationäre Phase sind nicht kommerziell erhältlich. Daher wurden diese im Labor durch Befüllung von Leerkartuschen mit PTFE-Pulver unterschiedlicher Korngröße hergestellt. Eine genauere Beschreibung dieses Verfahrens befindet sich in Kapitel 7.4.2. Mit diesen Kartuschen erfolgten Sorptionsversuche welche sich an denen mit Polyamid (vgl. Kap 4.2) orientieren.

Die Resultate dieser Versuchsreihen zeigten jedoch, dass die meisten PFT mit Ausnahme von PFOS jeweils nur in Spuren auf dem Material adsorbiert haben. Schon während der Durchführung konnte beobachtet werden, dass aufgrund der hohen Hydrophobie des PTFE-Pulvers keine Benetzung eingetreten ist, was zur Konsequenz hat, dass adsorptive Wechselwirkungen nur in sehr geringem Maße eintreten können.

Daher wurde versucht die Kontaktzeit mit dem Material zu erhöhen, indem die Langzeit-Sorptionsversuche durchgeführt wurden. Zentrifugenrohre wurden mit einer PFT-Lösung und einer definierten Menge PTFE-Pulver befüllt und kontinuierlich durch Rotation geschüttelt. Danach wurde das Pulver abfiltriert und der Analytgehalt in Lösung bestimmt. Das PTFE wurde fünf Minuten mit ammoniakalischem Methanol versetzt, um die Menge an adsorbierten PFT festzustellen. Dabei ergab sich, dass tendenziell der Rückhalt der länger-kettigen PFT auf dem PTFE-Pulver größer ist. Jedoch unterlagen die Wiederfindungsraten starken Schwankungen, bedingt durch die schwierige Handhabung des Materials.

Es wurde daher erwartet, dass bei längerer Verweilzeit und größerer Oberfläche und erhöhtem Druck ein stärkerer Rückhalt der PFT zu beobachten sei. In umfangreichen Versuchen wurden PTFE-HPLC-Säulen hergestellt und deren chromatographischen Eigenschaften untersucht. Die Adsorption konnte zwar deutlich gesteigert werden, die Praktikabilität im Rahmen eines Schnelltests ist jedoch nicht gegeben, sodass diese Ergebnisse nicht weiter in diese Arbeit eingeflossen sind.

### 4.3.2 Resümee

Abschließend lässt sich sagen, dass PFT prinzipiell eine adsorptive Wechselwirkung mit PTFE eingehen. Diese ist jedoch nicht selektiv, was vor allem bei den nicht in diese Arbeit eingeflossenen HPLC-Versuchen gezeigt werden konnte, bei denen SDS und andere Tenside ebenso mit dem Polymer interagieren. Durch diese Versuche wurde deutlich, dass die Fluor-Fluor-Wechselwirkung nicht entscheidend für die Sorption ist. Daher scheidet PTFE als PFT-selektives Material aus. Um dieses Fluorpolymer einsetzen zu können, sollte eine vorherige Abtrennung der nichtfluorierten Komponenten erfolgen.

Von Vorteil ist sicherlich die hohe chemische Robustheit des Materials, sodass eine zeitaufwändige Probenvorbereitung zum Entsalzen der Proben oder eine Anpassung des pH-Werts entfallen kann. Da jedoch der Druck bei SPE für einen ausreichenden Kontakt der beiden Phasen zu gering ist, ist dieses Material zur Probenvorbereitung nur bedingt geeignet.

## 4.4 PFT-Bestimmung in Anlehnung an die Epton-Methode

Bei den bisherigen Versuchen wurde der Fokus auf die selektive Anreicherung von PFT gelegt. Für einen Schnelltest ist ein analytisches Verfahren erforderlich, das ohne hohen instrumentellen Aufwand die Erfassung der PFTs ermöglicht. Als Ausgangspunkt dafür dient die Zweiphasenextraktion nach Epton. Diese Methode ist in der Tensidanalytik bereits seit Jahrzehnten etabliert. Es existieren Arbeiten, die diese Methode für die Analytik anionischer PFT verwendet haben [1]. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die relativ hohe Nachweisgrenze (etwa  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) und die gleichzeitige Erfassung vieler anderer ionischer (nichtfluorierter) Tenside, sodass eine selektive Summenbestimmung der PFT gestört ist.

Ein Ziel der Untersuchungen war es daher, eine Analysenmethode zu entwickeln, die das Prinzip der photometrischen Epton-Tensidbestimmung nutzt, sich dabei aber mit besserer Selektivität auszeichnet und nach Möglichkeit in einem einfach ausgestatteten Labor durchgeführt werden kann.

### 4.4.1 Auswahl des Farbstoffs

Zur Minimierung der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens wurden, anders als bei dem Epton-Verfahren, Fluoreszenzfarbstoffe zur Bildung eines gefärbten Komplex ausgewählt, da diese Komplexe auch in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar sind. Eine Literaturrecherche ergab jedoch nur verhältnismäßig wenige geeignete kationische Fluoreszenzfarbstoffe. Dabei standen folgende Eigenschaften im Fokus:

- Wasserlöslichkeit bzw. Extrahierbarkeit als Tensid-Farbstoff-Komplex in die organische Phase
- hohe Selektivität für fluorierte Tenside
- Minimale Querempfindlichkeiten
- hohe Quantenausbeute

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Farbstoffe ausgewählt:

#### 4.4.1.1 Nilblau

Die ersten Versuche erfolgten mit dem Phenoxyzin-Farbstoff Nilblau (vgl. Abb. 4.21). Dieser wird hauptsächlich in der Mikroskopie als Fluoreszenzmarker [128, 129] sowie als Farbstoff für Laser [130], Papier und Textilien [131] verwendet.

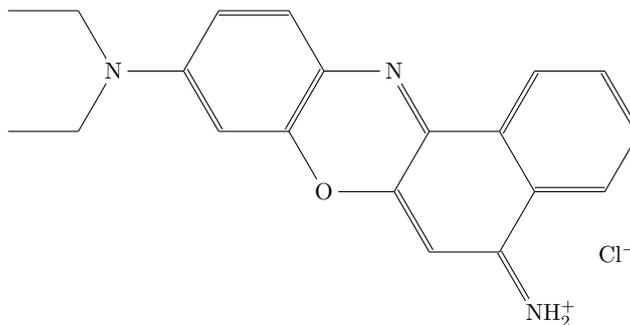


Abbildung 4.21: Strukturformel von Nilblau als Säurechlorid

Zur Untersuchung, ob ein extrahierbares Farbstoff-Tensid-Ionenpaar entsteht, wurden PFOS-Lösungen in unterschiedlicher Konzentration vorgelegt und diesen in Wasser gelöstes Nilblau zugegeben. Danach wurden jeweils die folgenden organischen Lösemittel zugesetzt:

- Dichlormethan
- Diethylether (DEE)
- Diisopropylether (DIPE)
- Hexan

Beim Einsatz von Dichlormethan wurde beobachtet, dass sich nach dem Schütteln der Probe keine Phasentrennung einstellt, da sich durch das Tensid eine stabile Emulsion bildete.

Bei den anderen aufgeführten Lösemitteln wurde der Komplex ausgeschüttelt und die organische Phase entnommen. Um einen Zusammenhang zwischen eingesetztem Tensid und extrahiertem Farbstoffkomplex zu erkennen, wurde die Extinktion photometrisch bei 635 nm bestimmt.

Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 4.22 gegen die Konzentrationen aufgetragen. Bei beiden Ethern konnte zwischen beiden Größen eine Korrelation bestimmt werden. Bei Hexan hingegen ist das Messsignal annähernd konstant. Der PFT-Farbstoff-Komplex ist in diesem sehr unpolaren Lösemittel kaum löslich.

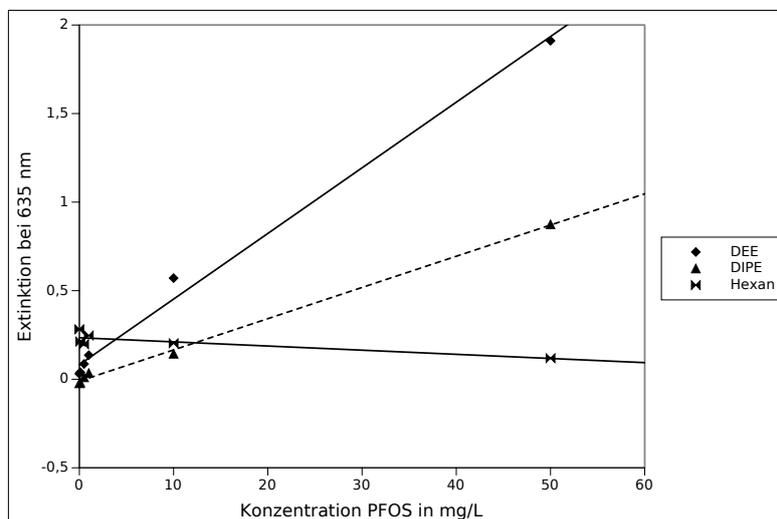


Abbildung 4.22: Extinktionsmessung von PFOS-Nilblau-Komplexen nach Extraktion aus wässrigen Lösungen mit verschiedenen Lösemitteln

Für die Bestimmung der Fluoreszenz der extrahierten PFT-Komplexe wurden in ersten orientierenden Versuchen ein vereinfachter Aufbau verwendet. Eine HPLC-Pumpe wurde mit einem Sechswegventil und einem Fluoreszenzdetektor gekoppelt. Die Tensidlösungen wurde mit DIPE extrahiert und das Extrakt anschließend per Hand injiziert und die Fluoreszenzintensität aufgezeichnet.

Bei der Optimierung der spektroskopischen Bedingungen ergab sich bei einer Anregungswellenlänge von 635 und einer Emissionswellenlänge von 655 nm die höchste Fluoreszenz. Bei dieser Kombination werden sowohl ein geringes Nullwert- als auch ein intensives Messsignal erhalten.

Bei Versuchen mit verschiedenen konzentrierten PFOS-Lösungen ergab sich bei höheren Tensidgehalten das Problem, dass keine Phasentrennung mehr stattfand, da sich eine Emulsion bildete. Um dennoch zwei Phasen zu erhalten, erfolgte bei allen Proben ein Zusatz von gesättigter NaCl-Lösung, sodass die Trennung wieder erfolgte. In Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt.

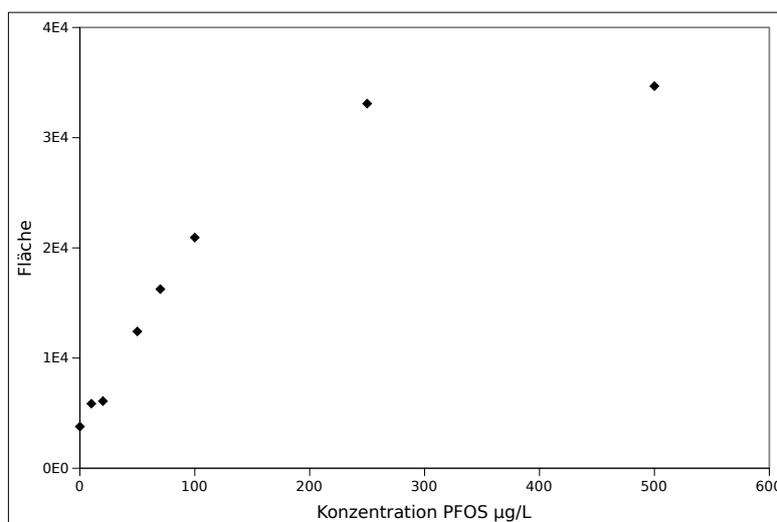


Abbildung 4.23: Messung der Nilblau-Fluoreszenz von Extrakten einer PFOS-Kalibrierreihe mit DIPE bei 635/655 nm

Im Bereich bis  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  kann ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und dem Messsignal beobachtet werden. Bei höheren Konzentrationen wird vermutlich der lineare Messbereich des Fluoreszenzdetektors überschritten.

Zur Untersuchung der Querempfindlichkeiten durch andere Tenside wurden stellvertretend die Kationen- und Anionentenside Distearylmethylammoniumchlorid und SDS ausgewählt und zu den PFT-haltigen Proben zugegeben. Darauf folgte die Extraktion mit Diisopropylether und die fluorimetrische Messung des Überstands. Hierbei zeigte sich, dass bei Zugabe eines Anionentensids die Intensität steigt.

Bei Anwesenheit eines Kationentensids wurde der gegenteilige Effekt beobachtet. Die Intensitäten wurden vermindert, da diese mit den PFT ebenso einen Komplex bilden können und somit mit dem Farbstoff konkurrieren. Daher zeigen diese Versuche, dass Tenside im Allgemeinen einen nicht zu vernachlässigenden Störeinfluss darstellen können. Demzufolge muss für ein zuverlässiges Verfahren zusätzlich eine Eliminierung von nichtfluorierten ionischen Tensiden erfolgen.

Weiterhin wurden die Auswirkungen verschiedener Anionen auf die Extraktion untersucht. Für diese Untersuchungen wurden der wässrigen Lösung die in der Tabelle 4.2 aufgelisteten Anionen in Form von Natriumsalzen in einer Konzentration von jeweils  $1 \text{ g L}^{-1}$  zugefügt und anschließend durch Zugabe von Farbstoff und Lösemittel extrahiert und mit Blindproben (Reinstwasser) verglichen.

Tabelle 4.2: Auswirkungen von Anionen auf die Extraktion mit Nilblau

Anion	Formel	Veränderung des Signals
Fluorid	$F^-$	$\ominus$
Chlorid	$Cl^-$	$\ominus$
Sulfat	$SO_4^{2-}$	$\ominus$
Nitrit	$NO_2^-$	$\uparrow$
Nitrat	$NO_3^-$	$\uparrow$
Citrat	$C_6H_7O_7^-$	$\uparrow$

Während Chlorid, Sulfat und Fluorid keinen Einfluss auf die Messung hatten, führte die Anwesenheit von Nitrit, Citrat und Nitrat zu einer deutlichen Erhöhung des Messsignals um etwa 50 %. Ursache hierfür wird die Ionenpaarbildung mit dem Farbstoff sein, wodurch sich das nach außen hin neutrale Molekül vermehrt in der unpolaren Phase lösen kann.

Zum abschließenden Vergleich wurde die Nachweisgrenze mittels der Kalibriergeradenmethode ermittelt. Hierbei wurde für PFOS ein Wert von  $3,6 \text{ mg L}^{-1}$  bestimmt. Aufgrund des relativ hohen Werts wurden keine weiteren Versuche mit diesem Farbstoff durchgeführt.

#### 4.4.1.2 Astrazon-Orange

Auf Basis der Erfahrungen mit Nilblau wurden Versuche mit einem weiteren Fluoreszenzfarbstoff durchgeführt. Hierfür wurde Astrazon Orange G ausgewählt, welches auch unter dem Namen *Basic Orange 21* (s. Abb. 4.24) bekannt ist. Es wurde als Textilfarbstoff zum Färben von Polyacrylnitrilfasern entwickelt [132, 133]. Ein Vorteil dieser Verbindung ist, dass dessen Absorptionsverhalten weitestgehend unabhängig von pH-Wert und Salzgehalt ist [134].

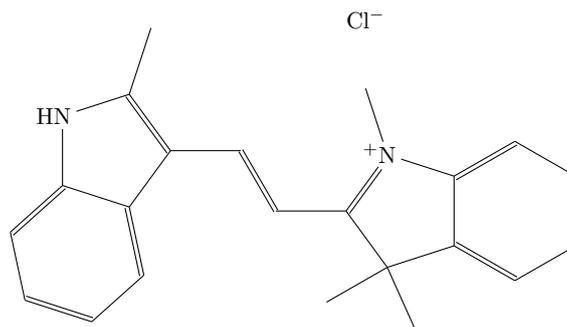


Abbildung 4.24: Strukturformel von Astrazon Orange G

Zu Beginn erfolgte das Lösemittelscreening, um ein geeignetes Extraktionsmittel für den Farbstoffkomplex zu finden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Einige Lösemittel scheiden aufgrund eines hohen Blindwerts direkt aus, da sich der Farbstoff auch ohne anwesendes Tensid in ihnen löst. Als geeignet erwiesen sich Ethylacetat, Methyl-tertiär-butylether (MTBE) und Toluol. Die abschließende Auswahl für die folgenden Versuche fiel auf Toluol, da das Blindwertsignal den geringsten Wert hatte, sodass niedrigere Nachweisgrenzen erwartet wurden.

Tabelle 4.3: Lösemittelscreening für Astrazon Orange

Lösemittel	Beobachtung
Hexan	Tensidkomplex unlöslich
Diethylether	hoher Blindwert
Chloroform	hoher Blindwert
Dichlorethan	hoher Blindwert
MTBE	geeignet
Ethylacetat	geeignet
Toluol	geeignet

Es erfolgte eine Optimierung der spektroskopischen Bedingungen am HPLC-Fluoreszenzdetektor. Hierfür ergab sich eine Anregungswellenlänge von 500 nm und eine Emissionswellenlänge von 550 nm.

Wie bei den Versuchen mit Nilblau sollten die Auswirkungen von verschiedenen Anionen untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen können der Tabelle 4.4 entnommen werden. Es zeigt sich, dass vor allem die größeren Halogenide die Intensität um etwa 30 % vermindern. Denkbar ist, dass diese zu einem Fluoreszenzquenching führen.

Tabelle 4.4: Einfluss von Anionen auf die Extraktion mit Astrazon Orange

Anion	Formel	Veränderung des Signals
Fluorid	$F^-$	×
Sulfat	$SO_4^{2-}$	×
Nitrat	$NO_3^-$	×
Chlorid	$Cl^-$	↓
Bromid	$Br^-$	↓
Iodid	$I^-$	↓

Während des Versuchs zeigte sich außerdem, dass die wässrige Astrazon-Orange-Lösung mit dem Farbstoff-PFT-Komplex eine Suspension bildete. Daher musste die Messung direkt nach dem Ausschütteln erfolgen. Dieses Verhalten stellt jedoch in der praktischen Anwendung eine erhebliche Fehlerquelle dar.

Abschließend wurde auch für diesen Farbstoff die Nachweisgrenze für PFOS mittels der Kalibriergeradenmethode ermittelt. Mit dem hier verwendeten Verfahren liegt diese bei  $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ . Dieser Wert ist verglichen mit Nilblau zwar etwas kleiner, jedoch ist dieser noch weit entfernt von den Anforderungen, die an das Verfahren gestellt werden.

#### 4.4.1.3 Rhodamin 6G

Rhodamin 6G (R6G) (vgl. Abb. 4.25) ist ein fluoreszierender kationischer Farbstoff, der zum Färben von Stoffen wie Seide, Baumwolle und Leder, als Kosmetikzusatzstoff [135] und als Tracer-Substanz in der Hydrologie eingesetzt wird. In Form von Salzen wird er außerdem als Druckertinte verwendet.

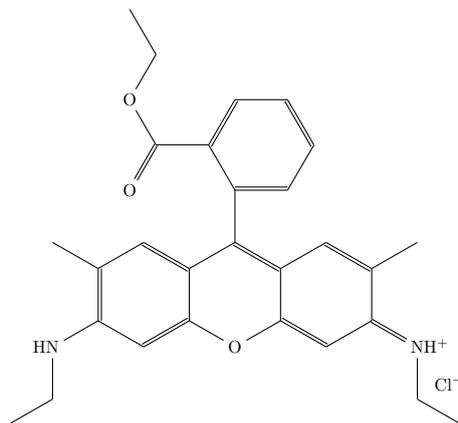


Abbildung 4.25: Strukturformel von Rhodamin 6G (als Hydrochlorid)

Mit diesem Farbstoff wurde ebenso ein Lösemittelscreening (vgl. Tab. 4.5) durchgeführt. Sowohl MTBE, Ethylacetat als auch Toluol sind für die Extraktion geeignet. Im Vergleich zeigt sich jedoch, dass die gemessene Fluoreszenzintensität des Tensid-Farbstoff-Komplex in der organischen Phase bei der Extraktion mit Toluol geringer war.

Tabelle 4.5: Lösemittelscreening für Rhodamin 6G

Lösemittel	Beobachtung
Hexan	Komplex unlöslich
Dichlormethan	Komplex unlöslich
Chloroform	Farbstoff direkt löslich
MTBE	geeignet
Ethylacetat	geeignet
Toluol	geeignet

Im Anschluss daran wurde eine PFOS-Kalibrierreihe erstellt. Jede dieser Lösungen wurde Rhodamin 6G zugesetzt und anschließend jeweils mit MTBE und Ethylacetat extrahiert. Im Vergleich zwischen diesen Lösemitteln zeigte der Ether ein geringeres Blindwertsignal und zugleich eine höhere Empfindlichkeit. Aufgrund dessen wurde bei den ersten orientierenden Versuchen MTBE eingesetzt.

Im nächsten Schritt wurde die Querempfindlichkeit von verschiedenen Anionen untersucht. Die Durchführung erfolgte analog zu den Versuchen mit den beiden anderen Farbstoffen (Siehe Kap. 4.4.1.1 und 4.4.1.2). Ein Zusatz von Chlorid, Nitrat, Sulfat oder Bromid hat keinen Einfluss auf die Extraktion. Damit reagiert dieser Farbstoff deutlich unempfindlicher auf die untersuchten Anionen als Nilblau und Astrazon Orange.

Im Anschluss daran wurden die Nachweisgrenzen durch Messung mit dem HPLC-Fluoreszenzdetektor ermittelt. Diese lag für 6:2-FTS bei  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ . Im Vergleich mit den anderen untersuchten Fluoreszenzfarbstoffen liegt der Wert eine Größenordnung geringer.

### 4.4.2 Optimierungen der Methode

Bei der Betrachtung der Tensidextrakte fiel auf, dass diese auch bei geringen Konzentrationen schon intensiv gefärbt waren. Entgegen der Erwartungen werden relativ hohe Nachweisgrenzen für die eigentlich sehr empfindliche Fluoreszenzdetektion erhalten. Eine Ursache war der Aufbau des vorhandenen Systems. Da ein entsprechendes Küvetten-Fluorimeter zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung stand, wurden die nachfolgenden Messungen an einem Photometer durchgeführt. Hierbei erfolgte die Bestimmung der Nachweisgrenze photometrisch bei 534 nm. Es wurde eine Nachweisgrenze von  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  bestimmt.

Im Folgenden wurde untersucht, inwieweit bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion eine Anreicherung erfolgen kann, um die Nachweisgrenze der Methode abzusenken. Dazu wurde zunächst das Verhältnis von organischem Lösemittel zu Wasser reduziert. MTBE erwies sich hierfür nur als bedingt geeignet, da dieser Ether eine relativ hohe Löslichkeit in Wasser ( $26 \text{ g L}^{-1}$ [136]) hat. Daher wurde das Extraktionsmittel durch Diisopropylether (DIPE) ersetzt, dessen Löslichkeit nur  $12 \text{ g L}^{-1}$ [137] beträgt.

Der Versuch erfolgte durch Vorlage von 40 mL Tensidlösung in einem 50 mL Zentrifugenröhrchen. Es wurden unterschiedliche Konzentrationen PFOS (0, 250, 500, 1000 und  $2000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) vorgelegt, wässrige Rhodamin 6G-Lösung ( $V = 1 \text{ mL}$ ,  $\beta = 1 \text{ g L}^{-1}$ ) und 4 mL DIPE zugegeben. Nach dem Schütteln wurde 1 mL der DIPE-Phase in eine Küvette überführt und die Extinktion am Photometer bestimmt. Die Ergebnisse zeigen (vgl. Abb. 4.26, dass ein linearer Zusammenhang bei Konzentrationen kleiner als  $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  besteht.

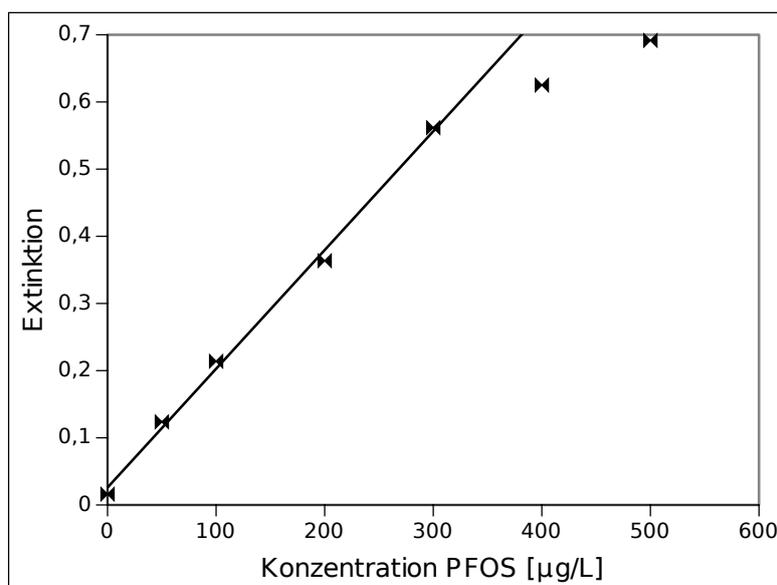


Abbildung 4.26: Auftragung der PFOS-Konzentration gegen die Extinktion des Farbstoffextrakts und eine lineare Regression durch die ersten fünf Kalibratoren

Um den Anreicherungsfaktor weiter zu steigern, wurde in einem 250 mL-Glasmesskolben nach Auffüllen der PFT-Lösung bis zum Kalibrierstrich sowohl Farbstofflösung als auch 6 mL des Diisopropylethers zugefügt (Volumenverhältnis 41,6). Nach dem Ausschütteln fand die Bestimmung der Extinktion der organischen Phase statt. Mittels der Kalibriergeradenmethode wurde am Photometer für PFOS eine Nachweisgrenze von  $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$  ermittelt.

Hiermit wurden nun Nachweisgrenzen erzielt, die im gewünschten Konzentrationsbereich liegen. Bei den Experimenten konnte festgestellt werden, dass der Einsatz von Laborutensilien aus Glas problematisch war. Der Farbstoff zeigt eine hohe Affinität zu Oberflächen, auch intensives Spülen mit organischen Lösemitteln konnte diesen nicht wieder in Lösung bringen. Daher erfolgte eine Substitution von Glas- durch Kunststoffmesskolben. Die bestimmte Nachweisgrenze lag bei diesen Gefäßen bei  $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$  und damit in vergleichbarer Höhe wie bei den Glasgefäßen.

Bei der Methode ist demzufolge der Einsatz von Einwegartikeln vorteilhaft. Die Zentrifugenröhren aus Polypropylen weisen ein gutes Füllhöhe-zu-Oberfläche Verhältnis und eine hohe chemische Stabilität auf. Auf den Einsatz von Küvetten aus Glas wurde ebenso verzichtet und durch Kunststoff auf Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA) ersetzt.

### 4.4.3 Spektren der Tensid-R6G-Komplexe

Im folgenden Abschnitt sollten die spektroskopischen Eigenschaften der Tensid-Komplexe untersucht werden. Da das zu entwickelnde Verfahren möglichst auf alle anionischen per- und polyfluorierten Tenside anwendbar sein sollte, wurden die UV/VIS-Spektren von verschiedenen extrahierten Tensid-Komplexen aufgezeichnet. Dafür wurden PFOS-, PFBS- und 6:2-FTS-Lösungen ( $\beta = 500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) nach Zugabe von R6G-Lösung mit DIPE extrahiert. Zudem wurden SDS und Octansulfonsäure als nichtfluorierte Tenside ausgewählt, um die Querempfindlichkeit anderer anionischer Tenside zu untersuchen. Von diesen Extrakten wurde ein Absorptionsspektrum im Bereich von 400 bis 600 nm aufgezeichnet, welches in Abbildung 4.27 dargestellt ist. Octansulfonsäure bildete im Gegensatz zu den anderen Tensiden keinen Komplex mit R6G. Bei den extrahierbaren Tensiden zeigt sich, dass der Response-Faktor deutlich voneinander abweicht und jeweils zwei Extinktionsmaxima bei 506 und bei 534 nm gemessen werden.

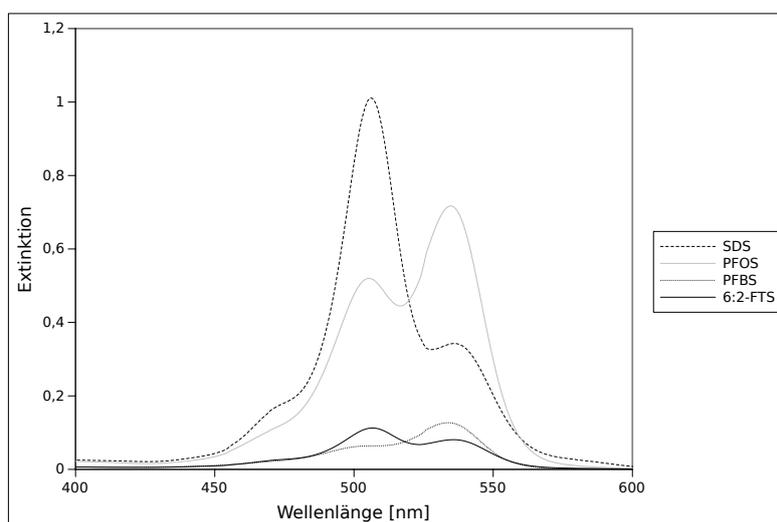


Abbildung 4.27: UV-VIS-Spektren von R6G-Extrakten diverser Tenside ( $\beta = 500 \mu\text{g L}^{-1}$ )

Das spektrale Verhalten ist spezifisch für jedes Tensid, worauf bei der Auswertung der Messdaten zu achten ist, indem separate Kalibrationen für jedes Tensid erstellt werden. Ein Problem ist die hohe Extinktion des SDS-Komplexes, welche eine Querempfindlichkeit darstellt. Um in Anwesenheit dieses Tensids den PFT-Gehalt selektiv bestimmen zu können, ist eine Eliminierung von SDS und den anderen nichtfluorierten Komponenten, die auf dieses Verfahren ansprechen, unabdingbar.

#### 4.4.4 Untersuchung von Puffersystemen

Vorversuche zeigten, dass der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Bildung des Farbstoffkomplex hat. Außerdem nimmt die Phasentrennung von Wasser und DIPE oft lange Zeit in Anspruch und konnte in einigen Fällen nur durch Zentrifugation oder Aussalzen erreicht werden. Zur besseren Einstellung des pH-Werts und zur Beschleunigung und Verbesserung der Phasentrennung wurden verschiedene Puffer untersucht. In Abbildung 4.28 sind Spektren von 6:2-FTS-Extrakten mit Rhodamin 6G dargestellt, bei denen der pH-Wert variiert wurde. Während im stark Säuren (pH 1) eine geringe Extinktion gemessen wird, nimmt diese mit steigendem pH bis pH 7 weiter zu. Im alkalischen Bereich liegt der Farbstoff deprotoniert vor und ist demzufolge hauptsächlich in der organischen Phase löslich. Daher ist der mittlere pH-Bereich von 3-6 aufgrund der relativ kleinen Änderungen unempfindlich gegenüber pH-Wert Schwankungen. Daher sollte die Extraktion bei pH 4-5 gepuffert werden.

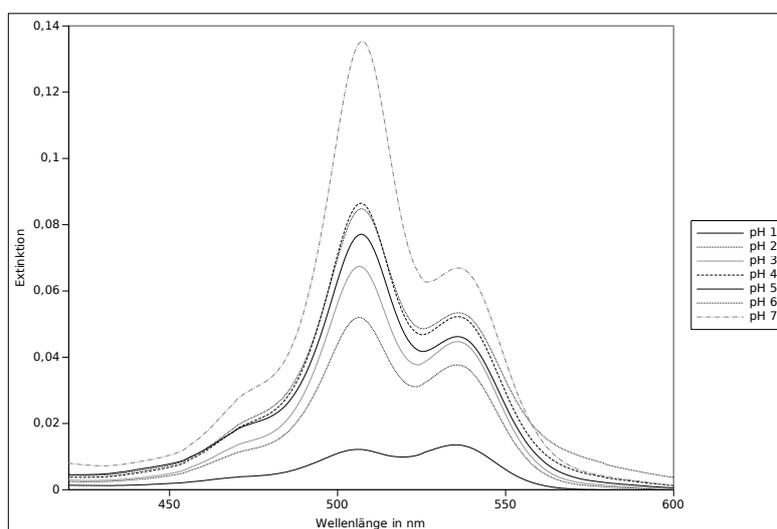


Abbildung 4.28: Extraktion von 6:2-FTS ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) mit Rhodamin 6G bei verschiedenen pH-Werten

In den folgenden Versuchen sollte geklärt werden, wie die Extinktion bei Zugabe eines Puffers beeinflusst wird. Für die Versuche wurde eine Tensidlösung vorgelegt, zu der jeweils die gleiche Menge eines Puffers (Acetat, Citrat, Formiat) zugefügt wurden. Im Anschluss wurden verschiedene Volumina an Ammoniak zugegeben. Nach der Zugabe des Ammoniaks wurde der resultierende pH-Wert gemessen, die Lösungen mittels R6G und DIPE extrahiert und anschließend die Extinktion bestimmt. Die Ergebnisse dieses Versuchs ab Beispiel des Acetatpuffers (pH 4) in Abbildung 4.29 dargestellt.

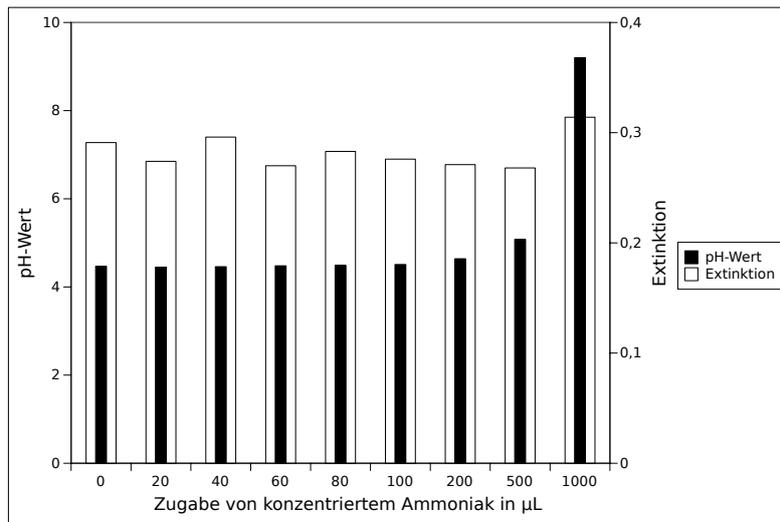


Abbildung 4.29: Änderung der Extinktion acetatgepufferter Extrakte bei Basenzugabe

Sofern die Pufferkapazität nicht erschöpft ist, konnte keine signifikante Steigerung der Extinktion beobachtet werden. Alle untersuchten Puffersysteme waren gleich gut geeignet. Bei den folgenden Untersuchungen wurde nur noch ein Acetatpuffer verwendet.

## 4.5 Eliminierung von nichtfluorierten Tensiden

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Selektivität der bisher eingesetzten Methoden nicht ausreichend ist (siehe Kapitel 4.2 und 4.3). Deshalb wird untersucht, ob diese durch eine modifizierte Probenvorbereitung erreicht werden kann. Hierzu wurden die folgenden Ansätze verfolgt:

- Selektive Extraktion der PFT mit perfluorierten Lösemitteln
- Hydrolyse der nichtfluorierten Tenside und damit Eliminierung der tensidischen Eigenschaften
- Oxidativer Abbau der nichtfluorierten Tenside in Gegenwart der stabilen PFT

Die Ergebnisse dieser Versuche sind im folgenden Kapitel dargestellt.

### 4.5.1 Extraktion mit perfluorierten Lösemitteln

Entsprechend dem Prinzip *Gleiches löst Gleiches* und der Ausnutzung der lipophoben Eigenschaft sollte versucht werden, die Wechselwirkungen zwischen der perfluorierten Alkylkette und dem Lösemittel Perfluorhexan zu nutzen. Dieses Lösemittel wurde gewählt, da es unter Standardbedingungen flüssig ist und es für weitere Aufbereitungsschritte aufgrund seines Siedepunkts von 57 °C [138] gut evaporiert werden kann.

Zur Abtrennung des PFT wurden 5 mL PFOS-Lösung ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) im Zentrifugenrohr vorgelegt und 1,5 mL Perfluorhexan und 1 mL R6G-Lösung zugegeben und durch intensives Schütteln extrahiert. Der Gehalt des Tensid-Komplex wurde durch die bekannte photometrische Methode (siehe Kap. 4.4.2) bestimmt. Zur Untersuchung der Selektivität wurde der gleiche Versuch mit SDS durchgeführt.

Es zeigte sich, dass nur geringe Mengen des PFT-Komplexes in die Perfluorhexan-Phase übergehen. Das Verteilungsverhältnis ist aber zugunsten der wässrigen Phase verschoben. Beim Parallelversuch mit SDS konnte ebenfalls ein Übergang von SDS in die Organofluorphase beobachtet werden. Da bei diesen orientierenden Vorversuchen die erwartete hohe Selektivität für fluorierte Verbindungen nicht erfüllt wurde (es konnte keine ausreichende Abtrennung erreicht werden), wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

### 4.5.2 Hydrolyse und thermischer Abbau

Zur Abtrennung der PFT soll die Möglichkeit einer selektiven Hydrolyse von nichtfluorierten anionischen Tensiden untersucht werden. Dazu wurde SDS als Modellsubstanz

der Gruppe der Alkylsulfonate verwendet. Die Abspaltung der Sulfonatgruppe durch Hydrolyse würde den tensidischen Charakter und damit die Bildung des Farbstoffkomplexes unterbinden. Für die orientierenden Versuche wurde die Hydrolyse einer SDS-Lösung ( $\beta = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur und  $80^\circ\text{C}$  sowie einem pH-Wert von 2 für 24 Stunden durchgeführt. Außerdem wurde die Hydrolyse bei  $100^\circ\text{C}$  und Rückfluss, sowie bei  $130^\circ\text{C}$  in organischen Lösemitteln durchgeführt. Die Versuchsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.6: Versuchsbedingungen zur Hydrolyse von SDS ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ )

Zusatz / Methode	Temperatur	Zeit	SDS-Eliminierung
/	RT	24h	⊖
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 2)	RT	24h	⊖
/	80 °C	24h	(⊕)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 2)	80 °C	24h	(⊕)
/	Rückfluss (100 °C)	2h	⊖
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 1)	Rückfluss (100 °C)	2h	(⊕)
Dimethylformamid (DMF)	130 °C	2h	⊖
Dimethylsulfoxid (DMSO)	130 °C	2h	⊖

Bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  erfolgt in einem Zeitraum von 24 Stunden eine Teilhydrolyse von etwa 20 %, sodass diese nicht quantitativ ist. Unter sauren Bedingungen wurde eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erwartet. Zur Untersuchung noch höherer Temperaturen wurde Wasser durch die höher siedenden Lösemittel DMF und DMSO substituiert. Bei all diesen Versuchen konnte jedoch keine quantitative Eliminierung des nichtfluorierten Tensids erreicht werden.

Offensichtlich kann die Hydrolyse partiell nichtfluorierte Tenside eliminieren. Der Aufwand und die erforderliche Reaktionszeit dieses Verfahrens sind für einen Schnelltest zur Bestimmung von PFT ungeeignet.

### 4.5.3 Oxidativer Abbau

Die hohe chemische Stabilität der PFT soll in den folgenden Oxidationsversuchen genutzt werden, um Bedingungen zu finden, die eine quantitative Oxidation der anwesenden Begleittenside ermöglicht. Abbaureaktionen der PFT sollen dabei jedoch ausbleiben. Dazu werden verschiedene Oxidationsbedingungen zur Eliminierung der Querempfindlichkeit untersucht. Zuerst wurde eine SDS-Lösung ( $V = 100 \text{ mL}$ ,  $\beta = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) vorgelegt und die in Tabelle 4.7 aufgelisteten Oxidationsmittel zugegeben. Die Reaktionszeit und -temperatur können ebenso aus der Tabelle entnommen werden.

Tabelle 4.7: Oxidativer Abbau von SDS

Oxidationsmittel	Konzentration	Temperatur	Zeit
Chromschwefelsäure pH 2	1 g L <sup>-1</sup>	80 °C	21 h
Hypochlorit (ClO <sup>-</sup> )	1 g L <sup>-1</sup>	80 °C	90 min
Salpetersäure (HNO <sub>3</sub> )	1 Vol.-% Konz.	80 °C	90 min

Bei der anschließenden Bestimmung des Tensidgehalts konnte bei allen drei Experimenten kein quantitativer Abbau festgestellt werden. Daher werden oxidative Verfahren benötigt, die ein höheres Oxidationspotenzial aufweisen. Deshalb wurden für die weiteren Untersuchungen die folgenden Oxidationsmittel ausgewählt:

- Peroxodisulfat
- Wasserstoffperoxid
- Fenton-Reaktion

#### 4.5.3.1 Abbau mittels Peroxodisulfat

In Anlehnung an AOP-Verfahren wurde die Eignung von Peroxodisulfat (PDS) als Oxidationsmittel für nichtfluorierte Tenside untersucht. Hierzu wurden SDS-Lösungen ( $\beta = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) vorgelegt, die um unterschiedliche Mengen des Oxidationsmittels im Bereich von  $0,25\text{-}1,125 \text{ g L}^{-1}$  aufgestockt wurden. Die Versuche wurden jeweils bei Temperaturen von  $70, 80$  und  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Tensidgehalt wurde anschließend über die photometrische Methode mit R6G bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.30 dargestellt.

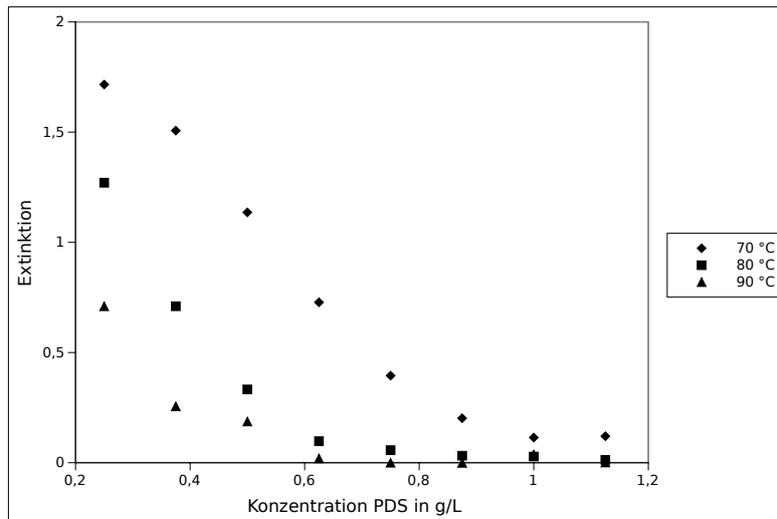


Abbildung 4.30: Aufschluss von SDS ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) mit unterschiedlichen Mengen PDS bei verschiedenen Temperaturen für eine Stunde

Es spielen, wie erwartet, sowohl die Temperatur als auch die Menge Oxidationsmittel bei dem Abbaugrad eine Rolle. Während bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  der Aufschluss des SDS auch bei hoher PDS-Konzentration nicht vollständig ist, führt eine Temperaturerhöhung um  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  schon zu einer vollständigen Eliminierung. Bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  sorgte eine Konzentration von  $0,75 \text{ g L}^{-1}$  PDS in einer Stunde zu einem vollständigen Abbau von SDS.

Im folgenden Versuch wurde die chemische Beständigkeit eines Perfluortensids untersucht, wobei PFOS als Modellsubstanz verwendet wurde. Es wurden verschiedene Mischungen von Tensiden mit den in Tabelle 4.8 dargestellten Bedingungen aufgeschlossen. Das Ergebnis der Doppelbestimmungen kann Abb. 4.31 entnommen werden.

Tabelle 4.8: Abbaueversuche von PFOS und SDS mit PDS ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1h )

Zusatz	A	B	C	D
SDS $100 \text{ mg L}^{-1}$			✓	✓
PFOS $500 \mu\text{g L}^{-1}$		✓		✓

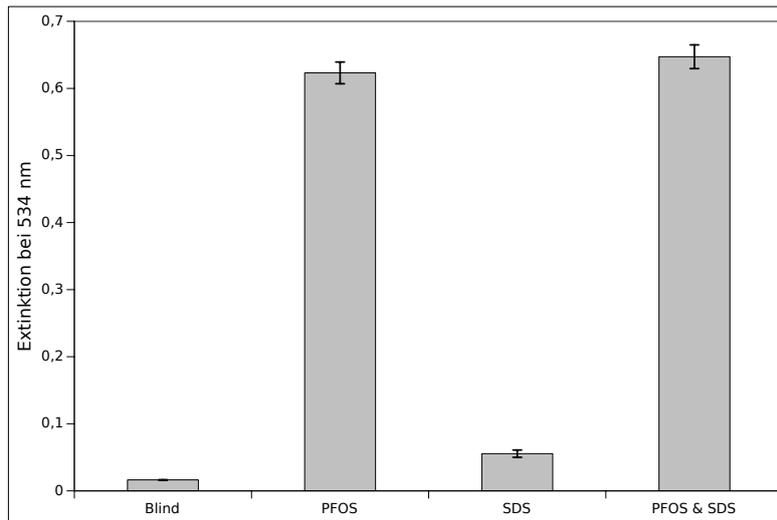


Abbildung 4.31: Aufschluss von SDS ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und PFOS ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) mit PDS ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ) bei  $70^\circ\text{C}$  in **einer** Stunde

Die gemessenen Extinktionen der Proben B (PFOS & SDS) und D (PFOS) sind vergleichbar hoch, während Probe C (SDS) einen deutlich geringeren Wert annimmt. Es kann angenommen werden, dass PFOS in Anwesenheit von SDS kaum oder nicht abgebaut wird.

Um eine vollständige Eliminierung des SDS zu erreichen wurde der Versuch wiederholt, indem die Aufschlusszeit von einer Stunde auf zwei Stunden erhöht wurde. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

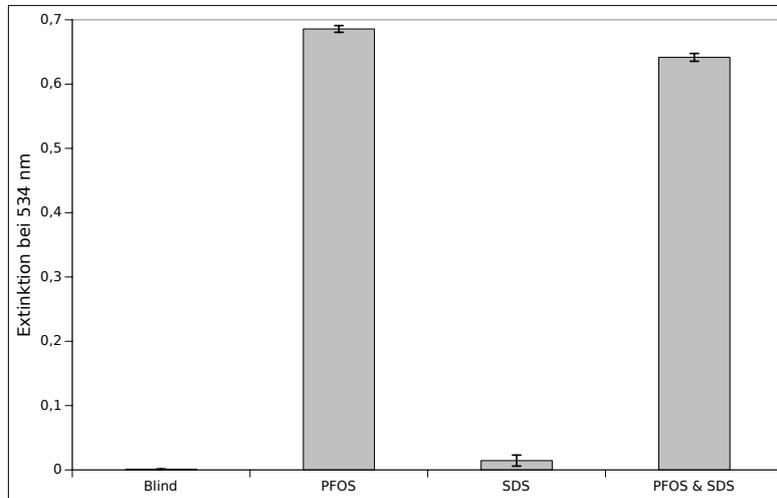


Abbildung 4.32: Aufschluss von SDS ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und PFOS ( $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) mit PDS ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ) bei  $70^\circ\text{C}$  in **zwei** Stunden

SDS wird durch die erhöhte Reaktionszeit effektiver eliminiert. Außerdem wird PFOS auch bei diesen Bedingungen nicht abgebaut.

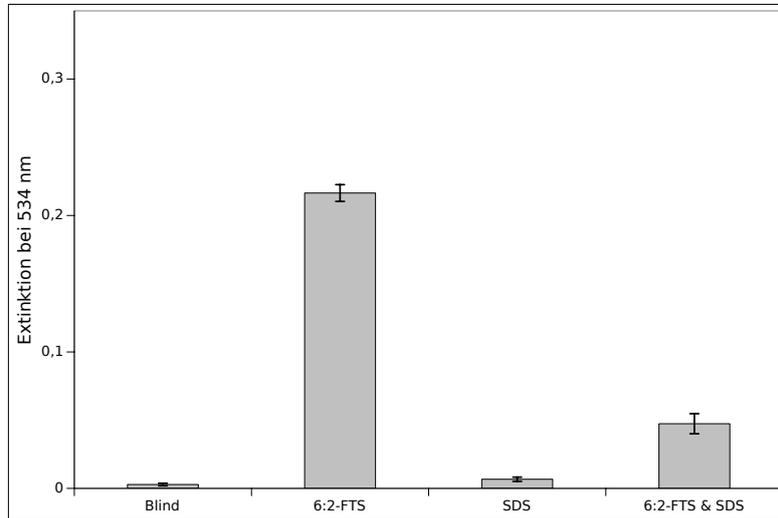
Dieses Verfahren ist daher zur Eliminierung der Querempfindlichkeit, die von SDS ausgeht geeignet, sodass eine störungsfreie Quantifizierung des PFOS-Gehalts ermöglicht wird. PFOS ist jedoch eines der stabilsten PFT, das in Galvaniken, wie bereits beschrieben, inzwischen durch 6:2-FTS substituiert wurde. Deshalb wurden die bisher durchgeführten Experimente auch mit diesem Ersatzstoff durchgeführt. Das experimentelle Design ist in Tabelle 4.9 dargestellt.

Tabelle 4.9: Abbauversuche von 6:2-FTS und SDS mit PDS für eine Stunde (PDS  $2,5 \text{ g L}^{-1}$   $70^\circ\text{C}$  / PDS  $3,75 \text{ g L}^{-1}$   $90^\circ\text{C}$ )

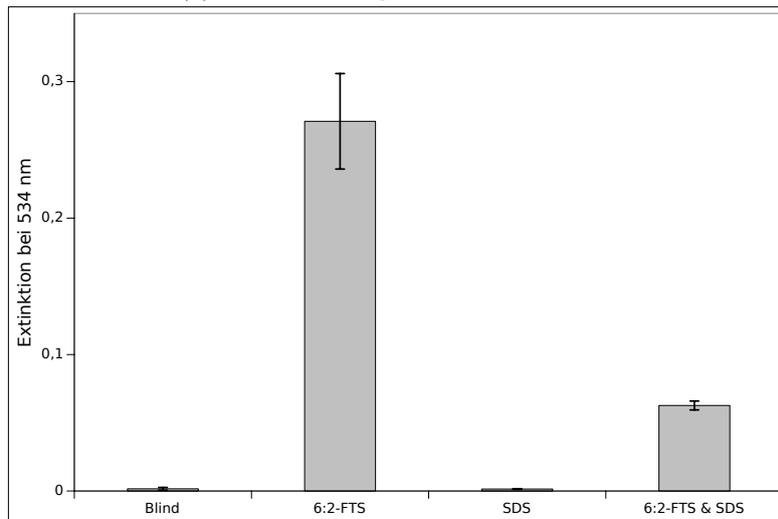
Zusatz	A	B	C	D
SDS $100 \text{ mg L}^{-1}$		✓	✓	
6:2-FTS $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$		✓		✓

Beim Vergleich der Ergebnisse die bei  $70^\circ\text{C}$  mit denen, die bei  $90^\circ\text{C}$  (Abb. 4.33) erzielt wurden, zeigt sich, dass die Eliminierung des SDS bei höheren Temperaturen effektiver abläuft. Bei beiden Versuchen fällt jedoch auf, dass die gemessene Extinktion der Probe,

die sowohl 6:2-FTS als auch SDS enthielt, deutlich geringer ist, als bei den Proben die nur 6:2-FTS enthalten. Denkbar ist, dass aufgrund der hohen SDS-Konzentration während des Abbaus eine große Menge an intermediären Radikalen entstanden sind, welche zum Abbau von 6:2-FTS beigetragen haben könnten.



(a) PDS  $\beta = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ , 70 °C, 60 min



(b) PDS  $\beta = 3,75 \text{ g L}^{-1}$ , 90 °C, 60 min

Abbildung 4.33: Aufschluss von SDS ( $\beta = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und 6:2-FTS ( $\beta = 1 \text{ mg L}^{-1}$ )

### 4.5.3.2 Abbau mittels Wasserstoffperoxid

Im diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Eliminierungsversuche mit Wasserstoffperoxid diskutiert. Die Versuche liefen unter den in Tabelle 4.10 beschriebenen Bedingungen ab, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.34 dargestellt:

Tabelle 4.10: Abbauversuche von SDS und PFOS mit Wasserstoffperoxid, 1h, 80°C

Zusatz	A (Blind)	B	C	D
SDS 100 mg L <sup>-1</sup>		✓	✓	
PFOS 500 µg L <sup>-1</sup>		✓		✓
Wasserstoffperoxid (35 %)		✓	✓	✓

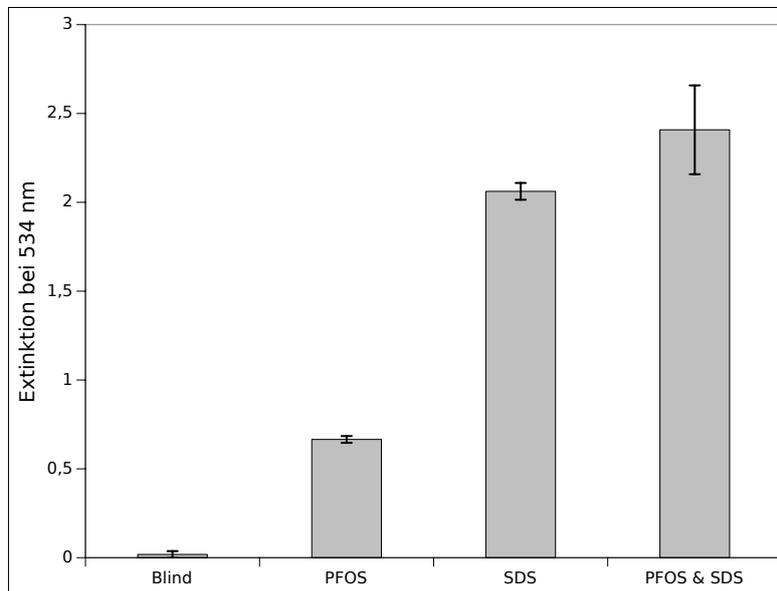


Abbildung 4.34: Aufschluss von SDS (100 mg L<sup>-1</sup>) und PFOS-Lösung (500 µg L<sup>-1</sup>) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 80 °C für eine Stunde

Es konnte nur eine minimale Eliminierung von SDS beobachtet werden. Daher wurde das Experiment mit einer Aufschlusszeit von 2 Stunden wiederholt. Die Ergebnisse sind jedoch vergleichbar mit jenen nach einer Stunde. Damit wird deutlich, dass der alleinige Einsatz von Wasserstoffperoxid nicht zum gewünschten vollständigen Abbau des Alkylsulfonats führt.

### 4.5.3.3 Abbau mittels Fenton-Reaktion

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass ein oxidatives Verfahren benötigt wird, das ein höheres chemisches Potenzial als reines Wasserstoffperoxid hat. Gleichzeitig sollte es milder sein als Peroxodisulfat. Daher wird im folgenden Kapitel der Einsatz der Fenton-Oxidation untersucht.

Für diese Versuche wurden verschiedene Tensidlösungen in PP-Zentrifugenrohren vorgelegt und anschließend für eine Stunde bei Temperaturen von 50-70 °C im Wasserbad temperiert. Aus den Probelösungen wurde der Tensidgehalt photometrisch bestimmt. Die genauen Versuchsbedingungen sind Tabelle 4.11 zu entnehmen.

Tabelle 4.11: Gewählte Parameter bei Fenton-Oxidationen

Verbindung	Konzentration
SDS	100 mg L <sup>-1</sup>
6:2-FTS / PFOS	500 µg L <sup>-1</sup>
Eisen-(II)-sulfat	0,1-0,3 mmol L <sup>-1</sup>
Wasserstoffperoxid	35 %

Bei Experimenten mit einer Temperatur von 50 °C konnte gezeigt werden, dass nur ein geringer Abbau von SDS zu beobachten war. Durch eine Erhöhung der Aufschlusstemperatur auf 70 °C, konnte der Abbau deutlich verbessert werden. Das Ergebnis der entsprechenden Messreihe ist in Abbildung 4.35 dargestellt.

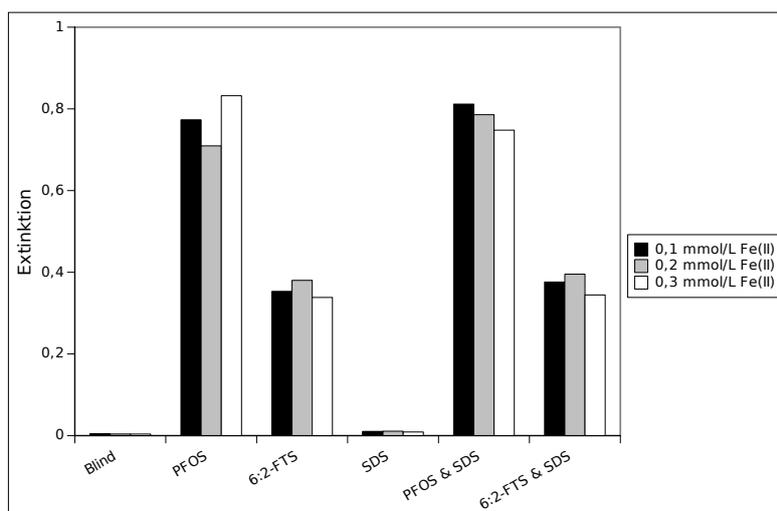


Abbildung 4.35: Aufschluss von SDS ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) PFOS ( $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) und 6:2-FTS ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Stunde mit variierender Eisen-(II)-Konzentration

Offensichtlich ist bei den oxidativ behandelten SDS-Lösungen ein nahezu vollständiger Abbau erfolgt, da sehr geringe Extinktionen gemessen werden. Bei dem Vergleich der SDS enthaltenden PFT-Proben mit den SDS-freien werden nahezu gleiche Extinktionen gemessen. Außerdem ist im Gegensatz zur PDS-Behandlung eine Quantifizierung von 6:2-FTS möglich, da unter den gewählten Fenton-Bedingungen kein Abbau des Tensids erfolgt. Damit ist dieses oxidative Verfahren prinzipiell besser für einen selektiven Abbau in Gegenwart von PFT geeignet als PDS.

Um Informationen über den zeitlichen Abbau der einzelnen Tenside zu erhalten, wurden die Lösungen mittels HPLC-MS untersucht. In Abbildung 4.36 sind die Ergebnisse des Abbaus unter Fenton-Bedingungen von wässrigen Lösungen mit den Tensiden SDS ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), 6:2-FTS und PFOS (jew.  $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) dargestellt.

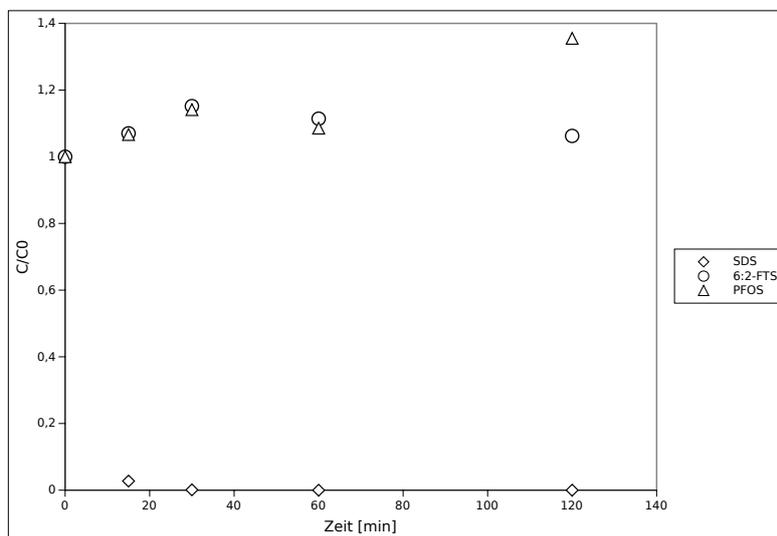


Abbildung 4.36: Quantifizierung des Tensidgehalts (SDS, 6:2-FTS und PFOS) mittels HPLC-MS während eines Fenton-Abbaus

Bei der Betrachtung der SDS-Konzentrationen kann eine schnelle Abnahme beobachtet werden. Nach 15 Minuten beträgt diese nur noch etwa 2 % der Ursprungskonzentration. 6:2-FTS und PFOS hingegen werden nicht abgebaut, die Konzentrationszunahme kann durch Verdampfung der Probelösung und der daraus resultierenden Aufkonzentration erklärt werden. Abbauprodukte von SDS konnten im Chromatogramm nicht detektiert werden.

#### 4.5.4 Methodenoptimierung der Fenton-Oxidation

##### 4.5.4.1 Quantifizierung der Peroxid-Zehrung

Im folgenden Kapitel wird der Verbrauch an Oxidationsmittel bei dem Aufschluss untersucht. Es soll sichergestellt werden, dass während des Abbaus noch ausreichend Oxidationsmittel vorhanden ist. Die Bestimmung erfolgte über eine permanganometrische Titration. Der Peroxidgehalt wird anhand der in Gleichung 24 dargestellten Reaktion ermittelt:



Der Versuch erfolgte mit einer SDS-Lösung ( $\beta = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) und einer PFOS-Lösung ( $\beta = 500 \mu\text{g L}^{-1}$ ), denen 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) und 1 mL zweiwertigem Eisen ( $c = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) zugegeben wurden. Die Gesamtdauer betrug 6 Stunden, dabei wurde in Abständen von jeweils 15-30 Minuten Proben zur Titration entnommen. In Abbildung 4.37 ist das Ergebnis der Messreihen dargestellt.

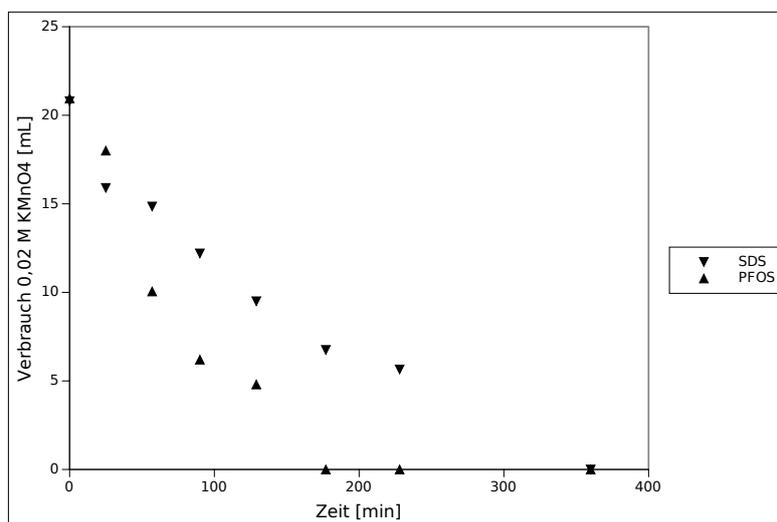


Abbildung 4.37: Quantifizierung der Wasserstoffperoxidzehrung eines Fenton-Aufschluss über sechs Stunden

Der sinkende Verbrauch an Titrant zeigt an, dass die Wasserstoffperoxidkonzentration kontinuierlich abnimmt. Dennoch ist nach Ende des Versuchs noch ausreichend Wasserstoffperoxid vorhanden. In Anwesenheit von PFOS konnte eine schnellere Abnahme beobachtet werden. Durch die Perfluortenside wird die Oberflächenspannung stark vermindert was die Reaktionsgeschwindigkeit der Fenton-Reaktion erhöhen kann, da die gasförmigen Produkte der Reaktion besser aus der wässrigen Lösung entweichen können. Da die optimierte Aufschlussmethode nur eine Stunde andauert, ist die verwendete Menge des Oxidationsmittels ausreichend und ein Nachdosieren ist nicht erforderlich.

#### 4.5.4.2 Untersuchungen zur Eliminierung weiter Tensidklassen

Bei den Aufschlussversuchen mit PDS wurde das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) schon als Störeinfluss identifiziert, welches mit dieser Methode jedoch nur unzureichend eliminiert werden konnte. Bei den Aufschlüssen muss sichergestellt sein, dass auch kationische Tenside soweit abgebaut werden, dass die Bildung eines in organischen Lösemitteln löslichen Ionenpaars mit dem anionischen PFT nicht erfolgen kann. Daher fanden Aufschlussversuche mit den optimierten Fenton-Bedingungen und dem Kationentensid statt.

Dafür wurde eine PFOS-Lösung ( $\beta = 500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) vorgelegt, der CTAB im 0,5-, ein- und zweifachen Stoffmengenverhältnis zugegeben wurde. Die Tensidbestimmung erfolgte im Vergleich sowohl vor und nach dem Fenton-Aufschluss. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.38 dargestellt.

Auch diese Messungen zeigen, dass bei Anwesenheit von CTAB die Extinktion deutlich verringert wird, sodass es zu Unterbefunden der PFT-Bestimmung kommt. Offensichtlich bildet CTAB mit PFOS ein Ionenpaar, das wahrscheinlich eine höhere Stabilität als der R6G-Komplex hat. Aus diesem Grund ist ein effektiver Aufschluss von Proben, die anionische und kationische Tenside enthalten, notwendig. Nach Anwendung des Fenton-Aufschluss konnte wieder die Bildung des Farbstoffkomplex beobachtet werden. Dieses Verfahren ist daher geeignet, konkurrierende Ionenpaarbildner wie z.B. CTAB zu eliminieren (s. Abb. 4.38).

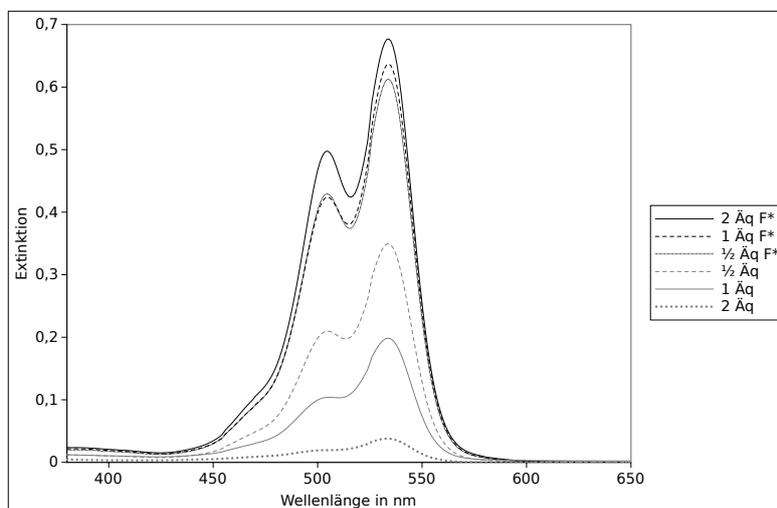


Abbildung 4.38: Eliminierung von CTAB durch einen Fenton-Aufschluss ( $= F^*$ )

In weiteren Untersuchungen wurde die Eignung des Aufschlusses auch für aromatische anionische Tenside untersucht. Als Stellvertreter für diese Tensidklasse wurden Versuche mit Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) durchgeführt. Analog zu den bisherigen Versuchen wurden Lösungen dieses Tensids ( $\beta = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) vor und nach dem Fenton-Aufschluss und sowie mit und ohne Aufstockung durch PFOS untersucht. Das in Abbildung 4.39 dargestellte Ergebnis zeigt, dass SDBS auch bei einer Konzentration von  $10 \text{ mg L}^{-1}$  keinen Komplex mit R6G bildet. Außerdem lässt sich aus dem Versuch ableiten, dass durch den Aufschluss keine tensidisch aktiven Produkte gebildet werden bzw. keine Interferenzen bei der Bestimmung von PFOS auftreten.

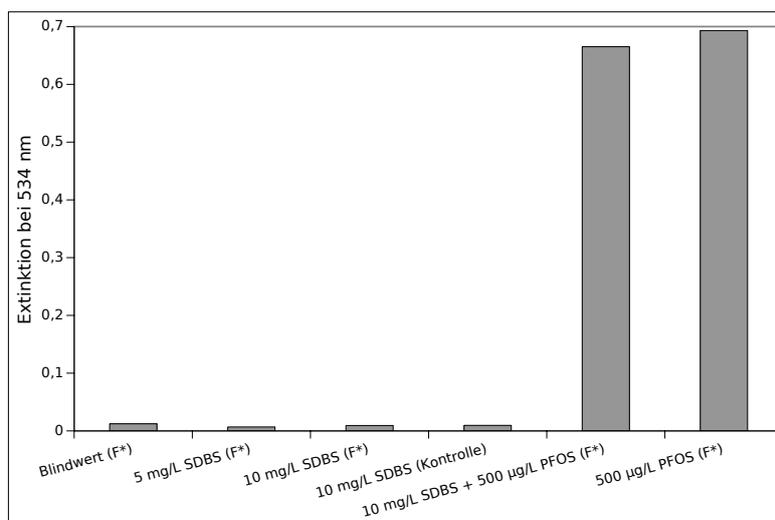
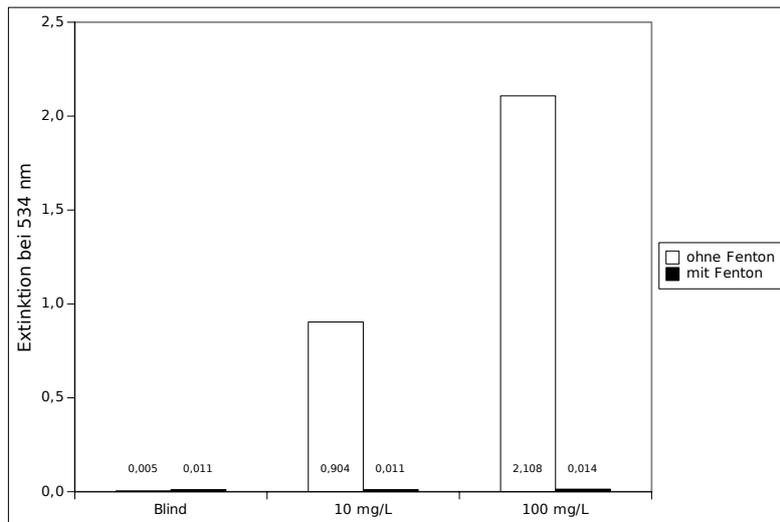
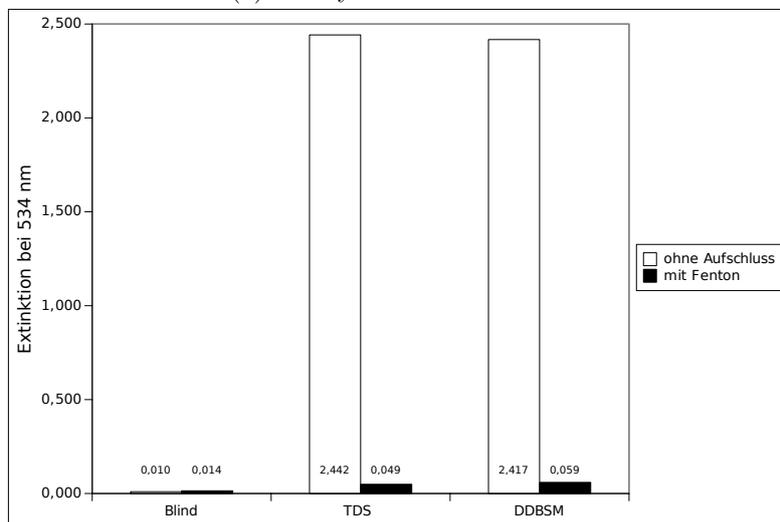


Abbildung 4.39: Einfluss und Eliminierung von SDBS durch einen Fenton-Aufschluss (F\*) (60 min,  $70^\circ\text{C}$ ,  $0,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ )

Die Abbaueffizienz wurde anhand von Versuchen mit einem weiteren aromatischen Tensid verglichen. Hierfür fanden Fenton-Aufschlüsse von wässrigen 4-Octylbenzolsulfonsäure-Lösungen statt (s. Abb. 4.40a). Dieses Tensid bildet im Gegensatz zu SDBS stabile R6G-Komplexe. Der Fenton-Aufschluss ist dafür geeignet, diese Querempfindlichkeit zu eliminieren. Neben den aromatischen Tensiden sollten auch langkettigere Vertreter auf ihre Abbaubarkeit durch Fenton-Oxidationen hin untersucht werden. Für diese Versuche wurden Tetradecansulfonat (TDS) und Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (DDBSM) (jew.  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) als stellvertretende Substanzen verwendet. Bei der Betrachtung der Diagramme in Abb. 4.40b kann schlussgefolgert werden, dass diese beiden Verbindungen effektiv eliminiert wurden.



(a) 4-Octylbenzolsulfonsäure



(b) Tetradecansulfonat (TDS) und Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (DDBSM)

Abbildung 4.40: Einfluss und Eliminierung von diversen Tensiden durch einen Fenton-Aufschluss (60 min, 70°C, 0,2 mmol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>)

#### 4.5.4.3 Versuche mit Tensidmischungen

Im folgenden Kapitel werden Fenton-Aufschlüsse von komplexeren Tensidzubereitungen untersucht. Die untersuchten Tensidlösungen wurden teilweise mit PFT aufgestockt und dann oxidativ aufgeschlossen. Für diese Experimente wurde eine Handseife (Isana,  $260 \text{ mg L}^{-1}$ ), ein Spülmittel (W5 Lemon,  $208 \text{ mg L}^{-1}$ ) und eine Tensidzubereitung (Cocamidopropylbetain BASF,  $221 \text{ mg L}^{-1}$ ) eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 4.41 dargestellt.

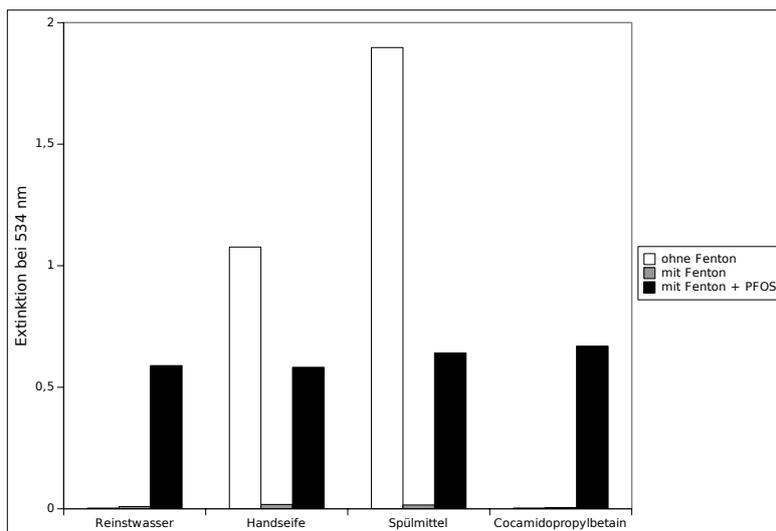


Abbildung 4.41: Extraktion von Haushaltstensidlösungen, mit/ohne Fenton-Abbau, mit/ohne Aufstockung PFOS

Es war zu erwarten, dass bei der direkten R6G-Extraktion der Handseifen- und Spülmittelprobe aufgrund der enthaltenen Anionentenside ein Farbstoffkomplex entsteht. Bei der Betainlösung hingegen konnte keine vom Blindwert abweichende Extinktion gemessen werden. Es ist anzunehmen, dass der Tensid-Farbstoffkomplex bei einem pH-Wert von 4 nicht in der organischen Phase löslich ist. Durch den Fenton-Aufschluss konnten die Extinktionen der Tensidmischungen auf Blindwertniveau reduziert werden. Bei allen Ansätzen, die das Perfluortensid enthielten, konnte eine gleich hohe Extinktion bestimmt werden. Damit ist dieses Verfahren auch für komplexere Proben geeignet.

In weiteren Versuchen wurde untersucht, ob die Konzentration des eingesetzten Tensids einen Einfluss auf die Bestimmung von PFOS hat. Dafür wurden Proben hergestellt, die PFOS in jeweils der gleichen Konzentration ( $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) enthielten. Diesen wurden unterschiedliche Mengen des Haushaltsspülmittels zugegeben und ein Fenton-Aufschluss durchgeführt. Die gemessenen Extinktionen sind im Diagramm in Abb. 4.42 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass alle gemessenen Extinktionen nahezu konstant sind. Die Schwankung der einzelnen Messwerte betrug nur maximal 3 %, damit konnte die Robustheit und die Wiederholbarkeit des Verfahrens gezeigt werden.

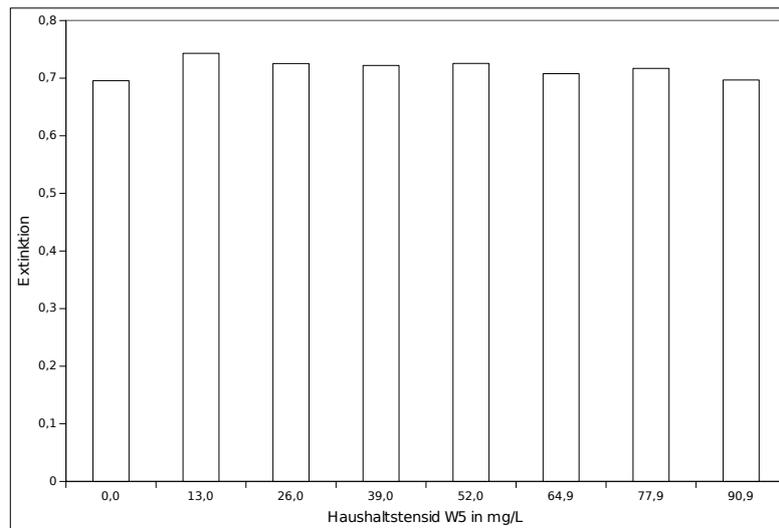


Abbildung 4.42: Untersuchung von Fenton-Aufschlüssen bei ansteigender Menge eines komplexen Tensids (Spülmittel W5)

Die bisherigen Versuche zeigen, dass auch komplexer zusammengesetzte Proben mit einer vorher durchgeführten Fenton-Oxidation soweit aufgeschlossen werden können, dass eine Quantifizierung der PFT störungsfrei möglich ist.

#### 4.5.4.4 Aufschluss von Abwässern

Nachdem bisher nur mit synthetischen Tensidlösungen gearbeitet wurde, sollten Realproben in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Dazu wurde ein Misch-Laborabwasser der Bergischen Universität Wuppertal verwendet, welches aus verschiedenen Laboratorien des Campus stammt und vor der Einleitung in das kommunale Abwassernetz vorbehandelt wird. Bei Vorversuchen stellte sich heraus, dass darin Substanzen enthalten sind, die einen Farbstoffkomplex bilden. Mit dem Fenton-Aufschluss sollten diese Querempfindlichkeiten eliminiert werden. Die Bedingungen der Versuche können Tabelle 4.12 und die Ergeb-

nisse Abb. 4.43 entnommen werden, wobei jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt wurde. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Aufschluss die Störkomponenten effektiv eliminieren konnte.

Tabelle 4.12: Bedingungen von Abbauversuchen mit Laborabwässern

Probe	Typ	Zusatz	Temperatur	Zeit
A	Blindwert	Fe <sup>2+</sup>	70 °C	60 min
B	Fenton-Aufschluss	Fe <sup>2+</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70 °C	60 min

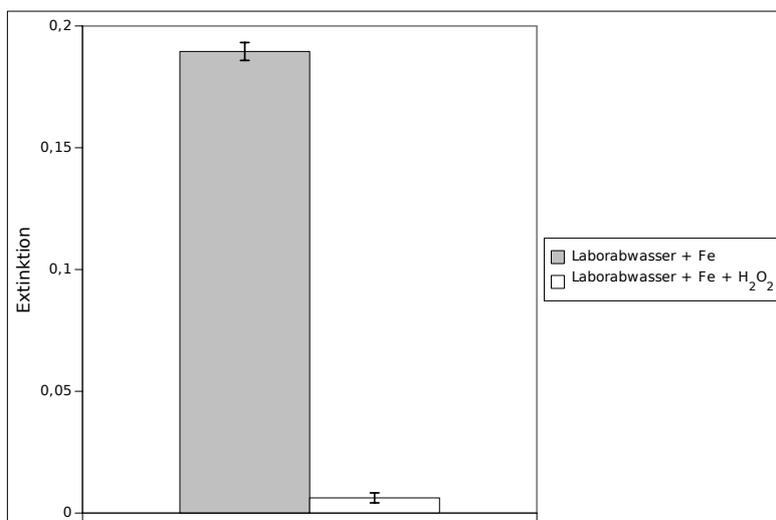


Abbildung 4.43: Vergleich der Farbstoffextrakte eines Laborabwassers der Bergischen Universität mit und ohne Fenton-Aufschluss

Danach wurde diese Matrix mit verschiedenen Tensiden (SDS, PFOS, 6:2-FTS, PFOS) aufgestockt (jew.  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Ziel hierbei war es festzustellen, ob auch bei diesen Bedingungen SDS eliminiert werden kann. Die Ergebnisse nach erfolgtem Fenton-Aufschluss können Abb. 4.44 entnommen werden.

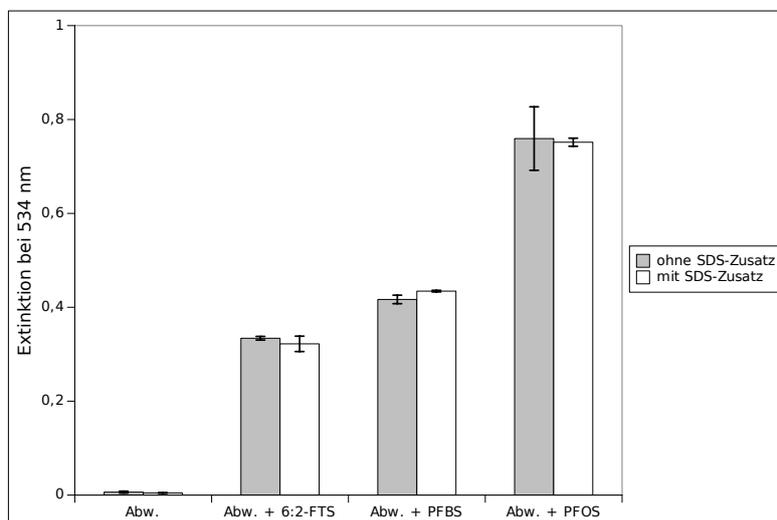


Abbildung 4.44: Fenton-Aufschluss eines Laborabwassers der BUW, teilweise + SDS ( $\beta = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ), teilw. + PFT ( $\beta = 500 \mu\text{g L}^{-1}$ )

Sowohl für PFOS als auch für 6:2-FTS und PFBS konnten zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Während die nur mit SDS aufgestockten Proben bis auf das Blindwertniveau abgebaut werden konnte, ergaben sich für die PFT-Proben jeweils identische Extinktionen unabhängig davon, ob sie mit SDS aufgestockt wurden. Damit konnte gezeigt werden, dass durch diese Aufschlussmethode und die anschließende Farbstoffextraktion eine Quantifizierung der PFT aus Realproben möglich ist.

Da in industriellen Prozessen auch PFOA verwendet wird, sollte dieses PFT in die Versuche mit einbezogen werden. Mit unverändertem Versuchsdesign wurde das Laborabwasser mit PFOA ( $\beta = 500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) aufgestockt und aufgeschlossen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abbildung 4.45 dargestellt.

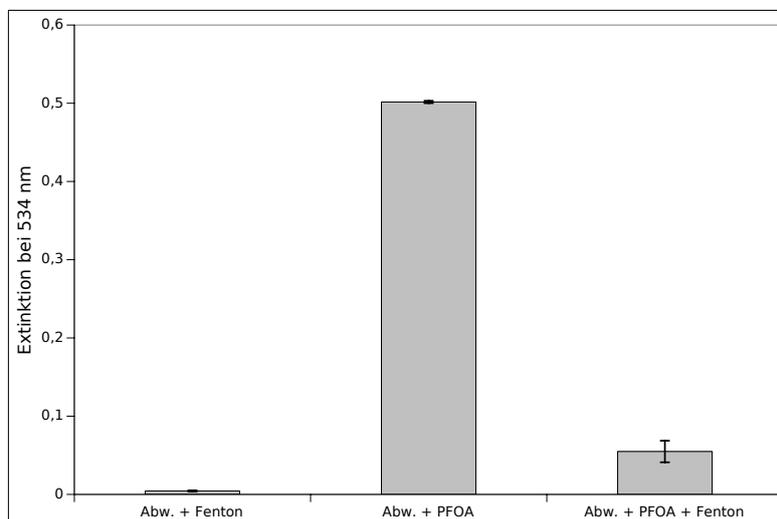


Abbildung 4.45: Fenton-Aufschluss von Laborabwasser, welches mit PFOA aufgestockt wurde

Dabei zeigt sich, dass die Extinktion und dementsprechend die PFOA-Konzentration durch die Fenton-Oxidation stark abnimmt. Hier bestätigen sich die Ergebnisse der Versuche mit Peroxodisulfat, dass Perfluorcarbonsäuren eine erhöhte Labilität gegenüber stark oxidativen Systemen haben.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Perfluorsulfonsäuren und 6:2-FTS mit diesem Verfahren auch aus Realproben bestimmt werden können. Perfluorcarbonsäuren sind bei diesen oxidativen Bedingungen zu labil. Da sie aber in galvanischen Prozessen keine Rolle spielen, ist diese Bestimmungsmethode vor allem für Galvaniken interessant.

#### 4.5.4.5 Einfluss von Metallsalzen auf die Abbaueffizienz der Fenton-Reaktion

Schon geringe Mengen an zweiwertigem Eisen ermöglichen durch ihre katalytische Wirkung die Fenton-Reaktion. Aufgrund dessen wurde der Einfluss weiterer Metallionen untersucht, da ein möglicher Einsatzort der Bestimmungsmethode Galvaniken sind, die ihren Elektrolyt-Bädern PFT zudosieren und dort hohe Konzentration an verschiedenen Metallen zu erwarten sind. Es erfolgten Fenton-Aufschlüsse in Anwesenheit von Nickel- und Kupfer- und Chromionen, um mögliche Störeinflüsse festzustellen. Die Versuche erfolgten unter folgenden Bedingungen:

- SDS  $\beta = 100 \text{ mg L}^{-1}$
- 6:2-FTS  $\beta = 500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
- Fe(II)  $c = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$
- 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) (entspr.  $0,58 \text{ mol L}^{-1}$ )
- 70 °C , 1h
- Zusatz von Metallsalzen von  $0,1\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$

Begonnen wurde die Versuchsreihe mit dem Zusatz von Nickel, welches unter anderem Bestandteil von galvanischen Abwässern nach der Vernickelung ist. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 4.46 dargestellt. SDS wird auch unter Zusatz dieses Kations

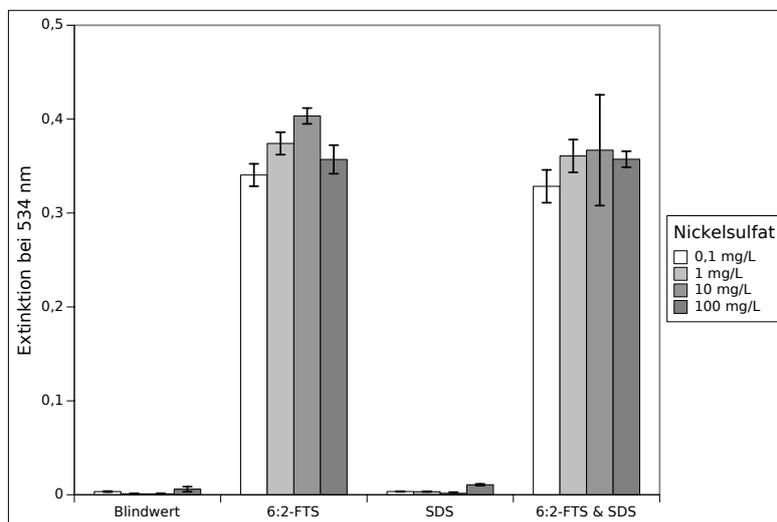


Abbildung 4.46: Fenton-Aufschluss einer 6:2-FTS-Lösung ( $\beta = 500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) unter Zusatz verschiedener Mengen  $\text{NiSO}_4$

hinreichend gut eliminiert, während das PFT nicht abgebaut wird.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Auswirkungen von Chrom auf das Analysenverfahren näher untersucht. Dieses Metall wird im Rahmen der Verchromung in der Regel in der Oxidationsstufe +VI eingesetzt. Erste Vorversuche zeigten, dass Chromat die Bestimmung mittels R6G-Extraktion stört. Zur systematischen Untersuchung wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem Lösungen mit unterschiedlicher Chromtrioxid- ( $1\text{-}1000\text{ mg L}^{-1}$ ) und PFOS-Konzentration ( $10\text{-}100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ) extrahiert wurden. In Abbildung 4.47 ist das Ergebnis dargestellt.

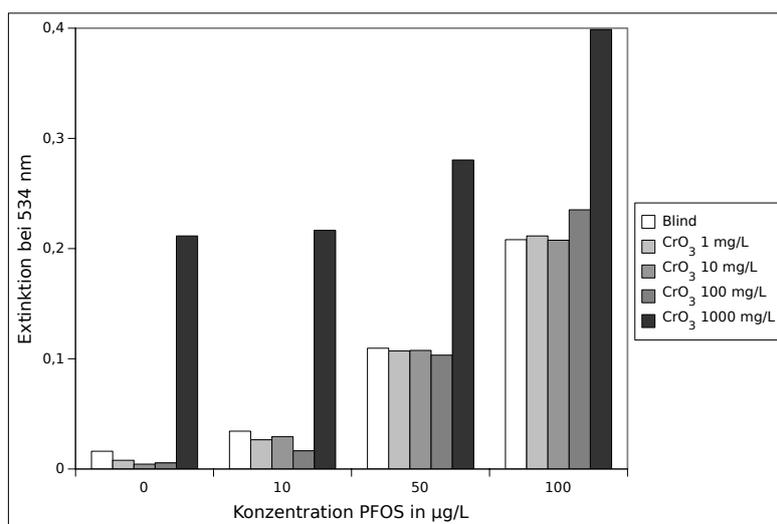
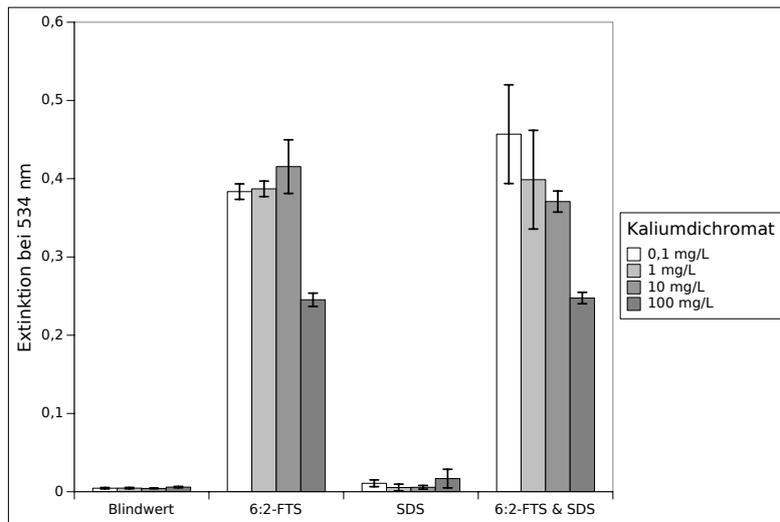


Abbildung 4.47: Einfluss des Chromtrioxid-Gehalts auf die Extinktion von PFOS-Lösungen ( $\beta = 500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ )

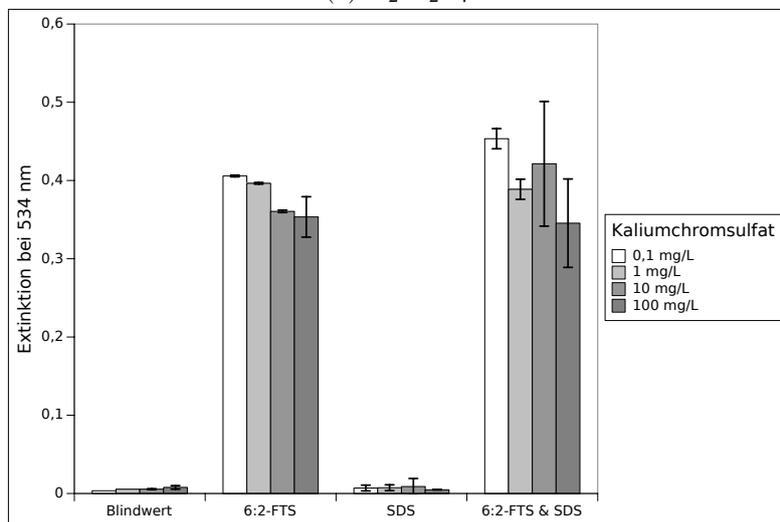
Während bei kleineren Chrom(VI)-Konzentrationen kein signifikanter Einfluss auf die Extinktion besteht, steigt der Messwert bei einer Konzentration von  $1\text{ g L}^{-1}$  deutlich an. Zudem fällt der Farbstoff an der Phasengrenze aus. Hier ist anzunehmen, dass das gebildete Chromat mit dem kationischen Farbstoff wechselwirkt und ein unlösliches Salz bildet oder mit diesem reagiert. Deswegen muss bei Messungen von Proben mit hohem Chrom(VI)-Gehalt die entsprechende Konzentration gesenkt werden.

Im Anschluss wurden Fenton-Oxidationen von Chrom(VI)-haltigen Lösungen analog zu den bisherigen Versuchen durchgeführt. Die Untersuchungen zeigen (s. Abb. 4.48a), dass bei der höchsten untersuchten Konzentration ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) eine deutliche Abnahme der Extinktionen bei den reinen 6:2-FTS-haltigen Proben beobachtet werden kann. SDS wird zwar noch weitestgehend abgebaut, die Quantifizierung von 6:2-FTS wird jedoch deutlich gestört. Auf Lösungsansätze wird im nächsten Kapitel (4.5.5) näher eingegangen.

Durch Reduktion im Rahmen der Abwasseraufbereitung kommt auch das dreiwertige Chrom in Abwässern von Galvaniken vor. Daher wurde dieses ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse (s. Abb. 4.48b) sind vergleichbar mit denen von zweiwertigem Nickel. Damit stellt auch das dreiwertige Chrom keinen Störeinfluss bei dem Analysenverfahren dar.



(a)  $K_2Cr_2O_7$



(b)  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Abbildung 4.48: Einfluss und Eliminierung von diversen Tensiden durch einen Fenton-Auflschluss in Anwesenheit verschiedener Chrom-Spezies

Abschließend wurde der Einfluss von zweiwertigem Kupfer auf die Bestimmung untersucht. Hierbei konnte beobachtet werden (siehe Abb. 4.49), dass die Ergebnisse deutlich von den bisherigen Versuchen mit den anderen Kationen abweichen. Es wurde bei den Messwerten eine hohe Streuung der Werte beobachtet, besonders stark fällt die vergleichsweise schlechte Abbaueffizienz für reine SDS-Proben auf. Während des Aufschlusses konnten jedoch starke Gasentwicklungen beobachtet werden, was eine beschleunigte Zersetzung des Wasserstoffperoxids anzeigt. Daher steht vermutlich nicht genug Oxidationsmittel für einen vollständigen Abbau des SDS zur Verfügung.

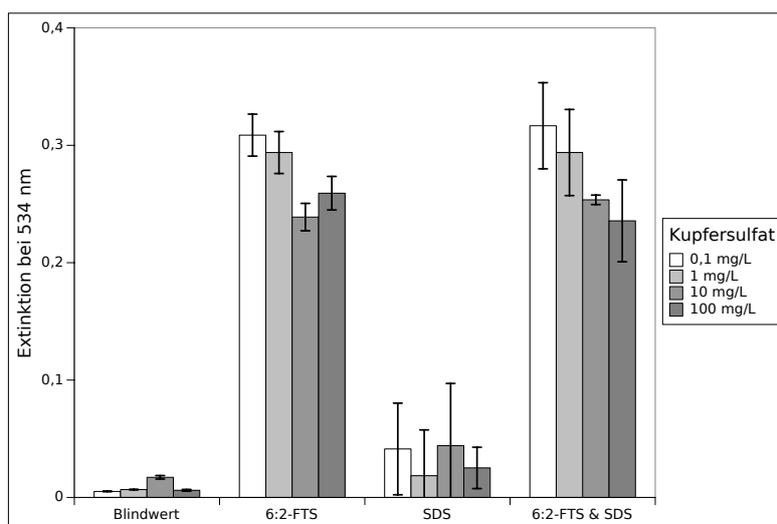


Abbildung 4.49: Fenton-Aufschluss von 6:2-FTS ( $\beta = 500 \mu\text{g L}^{-1}$ ) unter Zusatz verschiedener Mengen  $\text{CuSO}_4$

Um dennoch den PFT-Gehalt in kupferhaltigen Proben bestimmen zu können, wurde der Ansatz einer Reduktion verfolgt. Diese konnte erfolgreich unter Zusatz von Eisenpulver und Absenkung des pH-Werts durchgeführt werden. Bei geringen Kupfer-Konzentrationen konnte diese Methode erfolgreich eingesetzt werden. Daher sollte die Konzentration dieses Metallsalzes bei einem Aufschluss möglichst unter  $10 \text{ mg L}^{-1}$  liegen.

#### 4.5.5 Quantifizierung von PFT in Galvanik-Abwässern

Die Untersuchungen von Realproben erfolgte mit wässrigen Proben aus Galvaniken. Zuvor wurde bereits festgestellt, dass eine Reduktion des sechswertigen Chroms erforderlich ist, da Chromationen stark mit dem Farbstoff wechselwirken (s. Kapitel 4.5.4.5). Eine Reduktion mit Dithionit ist möglich, erhöht jedoch den pH-Wert und die Salzfracht stark. Aus diesem Grund wurden die vier folgenden Reduktionsmittel untersucht:

- Isopropanol
- Zink
- Eisen
- Hydrazin

Zu Beginn wurde die Eignung von Isopropanol als Reduktionsmittel überprüft. Für diese Versuche wurden Chromlösungen ( $\beta(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $V = 40 \text{ mL}$ ) vorgelegt und 4 mL des Alkohols zugesetzt. Die Reduktion wurde im temperierten Wasserbad ( $70^\circ\text{C}$ ) für 90 Minuten durchgeführt. Dabei entfärbte sich die Lösung so, dass von einer Reduktion des Cr(VI) ausgegangen werden kann. Die benötigten Bedingungen führen zu einem deutlich höheren zeitlichen Aufwand des Analysenverfahrens. Daher wurde diese Methode nicht weiter untersucht.

In der nächsten Versuchsreihe erfolgte die Reduktion mit Zinkpulver. Dazu wurde die Chrom-VI-Lösung vorgelegt, mit Schwefelsäure angesäuert und 250 mg Zinkpulver zugefügt. Nach intensivem Schütteln trat ein schneller Farbwechsel auf, der die erfolgreiche Reduktion von Chrom (VI) zu Chrom (III) anzeigte. Daraufhin wurde untersucht, ob diese Methode der Reduktion zu Problemen bei der anschließenden Farbstoffextraktion führt. Dafür wurden mit Zink reduzierte Lösungen mit Rhodamin 6G extrahiert und photometrisch gemessen. Bei der Messung der Extrakte konnten vergleichbare Extinktionen mit wässrigen Vergleichslösungen bestimmt werden. Es zeigte sich jedoch, dass sich die wässrige Phase nach zehn Minuten vollständig entfärbt hatte. Der eingesetzte Farbstoff ist vermutlich unter diesen stark reduktiven Bedingungen labil. Denkbar ist, dass durch die Reduktion ein Triphenylmethyl-Intermediat gebildet wurde, was eine Veränderung des Chromophors darstellt und so die starke Farbverschiebung verursacht. Somit ist Zink als Reduktionsmittel für das Analysenverfahren ungeeignet.

Ein geeignetes Reduktionsmittel muss folglich milder sein, um Reaktionen mit dem Farbstoff zu verhindern. In den folgenden Versuchen wurde die Verwendung von Eisenpulver untersucht, welches bereits zur Reduktion von Kupfer eingesetzt wurde. Dazu wurden orientierende Versuche mit Chrom (VI)-Lösungen durchgeführt, welchen nach dem Ansäuern eine Spatelspitze Eisenpulver zugefügt wurde. Hierbei konnte schon nach fünf Minuten bei Raumtemperatur eine vollständige Entfärbung der Lösung beobachtet werden.

Zur Untersuchung einer Realprobe wurde eine Probe, die aus einer Chromspüle stammt, mit Eisenpulver reduziert und anschließend unter Fentonbedingungen (60 min,  $70^\circ\text{C}$ , 0,2 mM Fe(II), 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $= 0,58 \text{ mol L}^{-1}$ )) aufgeschlossen. Ein Teil der Probe wurde zum

Vergleich auch mit 6:2-FTS ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) aufgestockt. Das Ergebnis des Versuchs ( $n = 5$ ) ist in Abbildung 4.50 dargestellt.

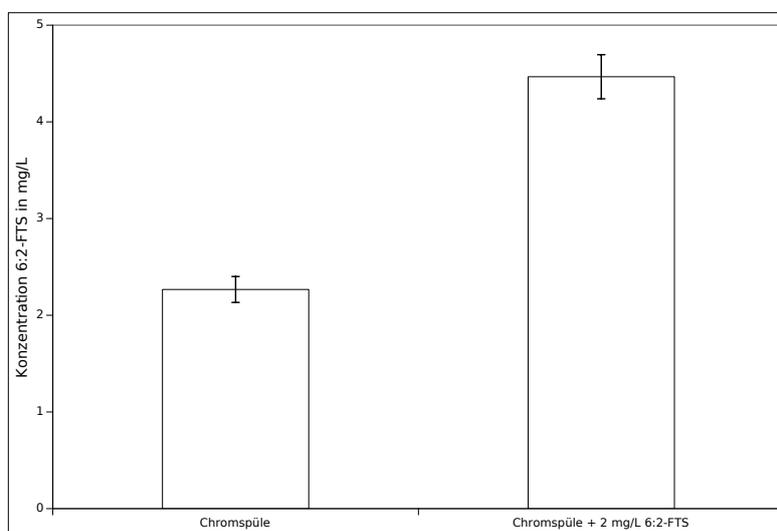


Abbildung 4.50: Bestimmung des 6:2-FTS-Gehalts einer Galvanikspüle nach Fenton-Aufschluss

Durch eine externe Kalibrierung wurde eine 6:2-FTS-Konzentration von  $2,2 \text{ mg L}^{-1}$  bestimmt. Diese entspricht dem Wert, der später mittels HPLC-MS bestimmt wurde (s. Tabelle 4.13). Außerdem ergab die Messung der aufgestockten Proben den Soll-Wert. Damit wird auch die Richtigkeit der Methode in diesem Konzentrationsbereich belegt und zudem gezeigt, dass Eisen ein geeignetes Reduktionsmittel für diese Matrix ist.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Hydrazin zur Reduktion eingesetzt. Hierbei entsteht als Produkt unter anderem elementarer Stickstoff. Die Redoxreaktion läuft gemäß Gleichung 25 ab.



Die Versuche erfolgten jedoch mit Hydrazoniumsulfat anstatt Hydrazin, da es als Salz vorliegt, und der Umgang mit dem toxischen Gas so vermieden wird. Die Untersuchungen erfolgten mit jeweils einer Blindwert-, 6:2-FTS- und einer PFOS-Lösung, die teilweise mit jeweils  $500 \text{ mg L}^{-1}$  Kaliumdichromat aufgestockt wurden. Anschließend wurde zur Reduktion allen Proben im Überschuss  $0,2 \text{ g}$  Hydrazoniumsulfat zugegeben. In Abbildung 4.51 ist das Ergebnis der Doppelbestimmung dargestellt.

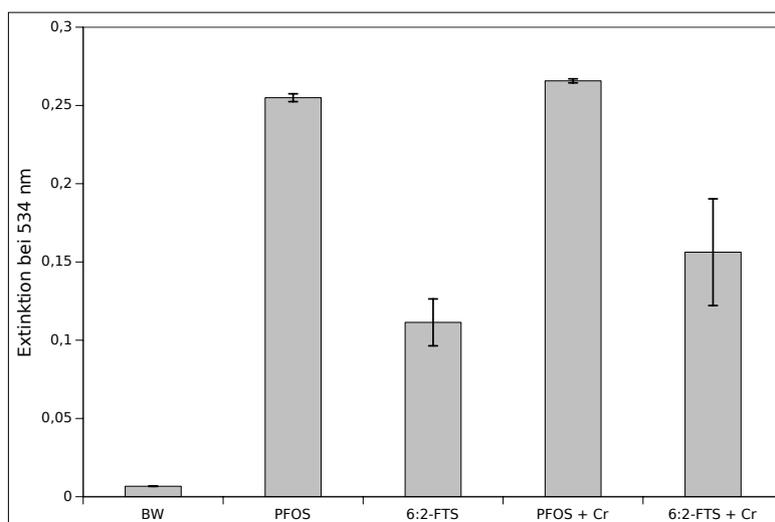


Abbildung 4.51: Reduktion von Chrom-(VI)-haltigen Proben mit Hydrazin

Es zeigt sich, dass die Extinktionen der PFOS-haltigen Proben durch Anwesenheit von Chrom (VI) unbeeinflusst sind. Bei 6:2-FTS hingegen beeinflusst Chrom (VI) die Messung jedoch deutlich. Zudem weichen die Messwerte innerhalb der Doppelbestimmung stärker voneinander ab. Um sicherzustellen, dass es sich hierbei nicht um Ausreißer handelt, wurde eine Versuchsreihe mit mehreren 6:2-FTS-haltigen Proben durchgeführt.

Hierfür wurden jeweils zehn 6:2-FTS-haltige Proben ( $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ) mit bzw. ohne Kaliumdichromat gemessen. Alle Proben wurden durch Zugabe von Hydrazoniumsulfat reduziert. Anschließend erfolgte die Extraktion mit Rhodamin 6G. Bei den Ergebnissen (vgl. Abb. 4.52) zeigt sich, dass die Extinktion der chromhaltigen Probe im Vergleich höher liegt. Außerdem ist bei diesen Proben auch die Schwankung der Messwerte höher. Offensichtlich reagiert 6:2-FTS im Gegensatz zu PFOS empfindlicher auf die Matrix der Probe.

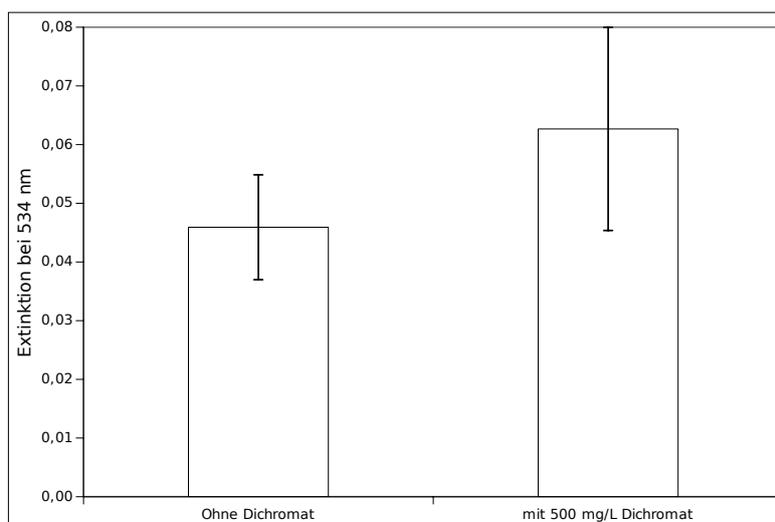


Abbildung 4.52: Reduktion von Chrom (VI)-haltigen und -freien 6:2-FTS-Proben ( $\beta = 250 \mu\text{g L}^{-1}$ ) mit Hydrazin ( $n = 10$ )

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden weitere Galvanik-Realproben untersucht. Dabei handelt es sich um ein Spül- (A) und ein Abwasser (B) von galvanischen Bädern. Zur Ermittlung eines unabhängigen Werts wurden diese Proben durch Ionenaalextraktion und anschließender Messung mittels HPLC-MS quantifiziert (genauer in Kapitel 7.10 beschrieben). Hierbei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Methode Konzentrationswerte liefert, die ebenso fehlerbehaftet sind (Größenordnung 10-20%). Die Ergebnisse der Bestimmungen der Galvanikproben sind in Tab. 4.13 dargestellt.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Quantifizierung von Galvanikabwässern mittels HPLC-MS

Bezeichnung		$\beta$ 6:2-FTS $\mu\text{g L}^{-1}$	PFOS	PFBS
A	Wasser nach Cr (VI) Reduktion	4800	n.n.	n.n.
B	Abwasser, chromathaltig	2300	n.n.	n.n.

Anschließend wurden die Realproben einmal direkt und nach Aufstockung mit 6:2-FTS mit der neu entwickelten Analysenmethode untersucht. Die bestimmten 6:2-FTS Konzentrationen sind in Abbildung 4.53 mit der über HPLC-MS bestimmten Konzentrationen gegenübergestellt.

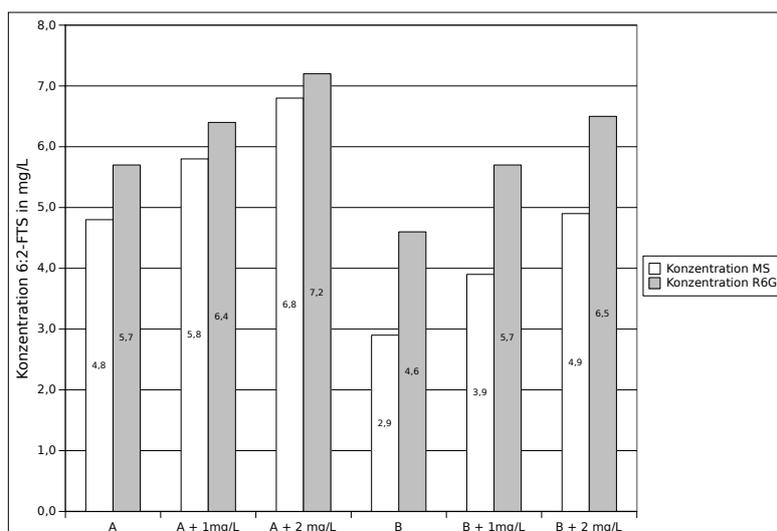


Abbildung 4.53: Gegenüberstellung von bestimmten 6:2-FTS-Konzentrationen in (aufgestockten) Realproben aus Galvaniken (A & B), die zum einen HPLC-MS und zum anderen mit dem neuen Verfahren bestimmt wurden

Beim Vergleich der durch HPLC-MS und Photometrie bestimmten Konzentrationen fällt auf, dass Letztere etwas höhere Werte annehmen. Die Differenz kann verschiedene Gründe haben. Die Matrix der untersuchten Proben weist eine hohe Komplexität auf. Trotz oxidativem Abbau könnten Komponenten anwesend sein, die die Bildung des R6G-PFT-Ionenpaars beeinflussen. Jedoch kann bei der HPLC-MS-Methode ein Matrixeffekt nicht ausgeschlossen werden, sodass hier von Unterbefunden auszugehen ist. Daher sind die Ergebnisse, die durch diese Farbstoffextraktion erhalten werden, vergleichbar mit denen der LC-MS-Bestimmung.

## 4.6 Bestimmung und Vergleich von Kenngrößen

Zum Abschluss sollten die spektroskopischen Bedingungen untersucht werden und ein Vergleich mit bestehenden Methoden erfolgen.

### 4.6.1 Bestimmung der Nachweisgrenzen (UV/VIS)

Zur Bestimmung von aussagekräftigen vergleichbaren Werten wurden die Nachweisgrenzen (gemäß Kalibriergeradenmethode DIN 32645) des bisher optimierten Verfahrens bestimmt. Für dieses Vorhaben wurden PFT-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen mit der optimierten Methode gemessen. Da im UV/VIS-Spektrum des PFT-Farbstoff-Komplex zwei Absorptionsmaxima auftreten, erfolgte die Bestimmung der Nachweisgrenze bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Die Parameter hierfür wurden gemäß der DIN auf  $\alpha = 0,01$  und  $k = 3$  festgelegt. Daraus ergaben sich die in Tabelle 4.14 dargestellten Werte.

Tabelle 4.14: Nachweisgrenzen gemäß Kalibriergeradenmethode für 6:2-FTS und PFOS mittels UV/VIS bei verschiedenen Wellenlängen

Wellenlänge	Fenton-Aufschluss ?	PFOS $\mu\text{g L}^{-1}$	6:2-FTS $\mu\text{g L}^{-1}$
506 nm		5,8	11,8
534 nm		3,1	11,5
534 nm	✓	4,0	6,7

Die Nachweisgrenzen für 6:2-FTS liegen höher als für PFOS. Dies bestätigt die bisherigen Ergebnisse, dass der Komplex von 6:2-FTS und R6G sich schlechter in der organischen Phase löst oder höhere Schwankungen auftreten. Parallel wurde untersucht, welche Auswirkungen der Fenton-Abbau auf die Nachweisgrenzen hat. Die photometrische Messung dieser Größen erfolgte nach Aufschluss der Tensidlösungen. Die Werte weichen geringfügig von den nicht aufgeschlossenen Proben ab, die Größenordnung ist jedoch gleich geblieben. Daher kann geschlossen werden, dass der Fenton-Aufschluss die Nachweisgrenzen nicht signifikant verschlechtert.

### 4.6.2 Bestimmung der Nachweisgrenze (Fluoreszenz)

Die in dieser Arbeit entwickelte photometrische Methode zur Bestimmung von PFT zeichnet sich im Vergleich zu ebenfalls auf Photometrie basierenden Analysenverfahren von Emmel et al [1] durch eine deutlich geringere (ca. Faktor 100) Nachweisgrenze aus. Trotzdem wäre es nützlich, insbesondere für galvanische Betriebe ein noch empfindlicheres einfaches Messverfahren zur Verfügung zu haben. Nachdem die Probenaufbereitung

des Verfahrens bereits optimiert wurde, wurde anschließend das Potenzial der Fluoreszenzmessung untersucht. Messungen der Fluoreszenz weisen in der Regel niedrigere Nachweisgrenzen und ein geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur Photometrie auf.

Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgte durch Extraktion von verschiedenen konzentrierten PFOS-Lösungen mit der optimierten Probenvorbereitungsmethode (siehe Kap. 7.7). Die anschließenden Messungen erfolgten an einem Küvetten-Fluorimeter bei den Absorptions- und Emissionsmaxima von 534 nm bzw. 551 nm. Es erfolgte eine Auftragung der Emissionsintensität gegen die Konzentration. Die dazugehörige Kalibriergerade ist in Abbildung 4.54 dargestellt. Daraus ließ sich nach Festlegung der Parameter ( $\alpha = 0,01$  und  $k = 3$ ) eine Nachweisgrenze von  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$  berechnen.

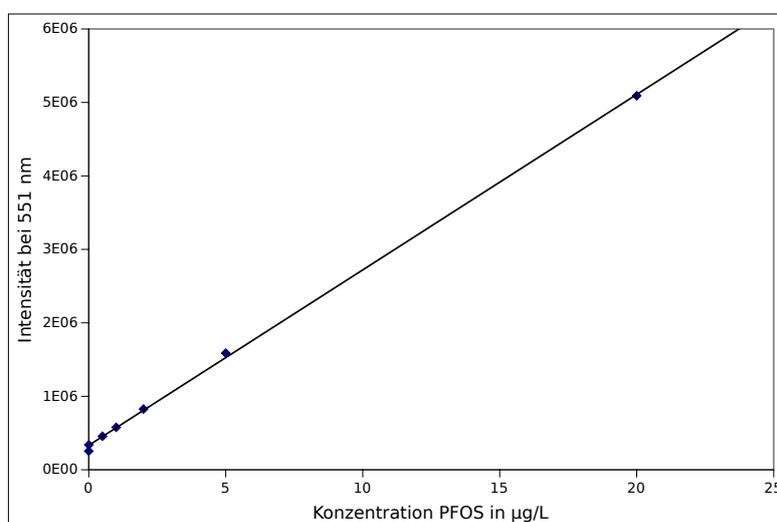


Abbildung 4.54: Kalibriergerade der Nachweisgrenzenbestimmung von PFOS (Fluorimeter,  $\lambda_{An} = 534 \text{ nm}$ )

Im Vergleich zu den photometrischen Messungen ist der Wert nur etwa um den Faktor 5 geringer, obwohl deutlich niedrigere Nachweisgrenzen erwartet wurden. Möglicherweise spielen aufgrund der geringen Differenz ( $\Delta = 17 \text{ nm}$ ) zwischen Anregungs- und Emissionswellenlänge Streueffekte eine Rolle.

Aufgrund dessen erfolgten Bestimmungen der Nachweisgrenzen bei größeren Differenzen der Anregungs- und Emissionswellenlängen. Um geeignete Anregungswellen zu ermitteln wurde ein Spektrum dieser Größe bei einer fixen Emissionswellenlänge von 551 nm aufgezeichnet. In der Abbildung 4.55 ist zu sehen, dass keine Steigung der Empfindlichkeit zu erwarten ist, wenn bei einer anderen Anregungswellenlänge gemessen wird.

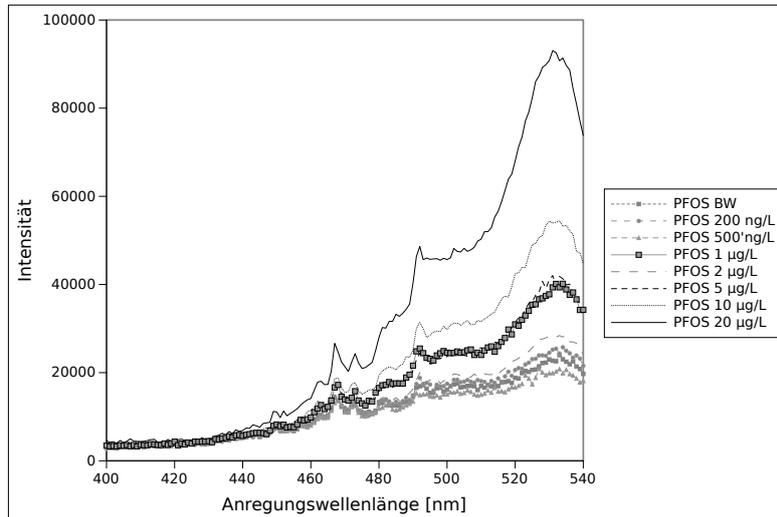
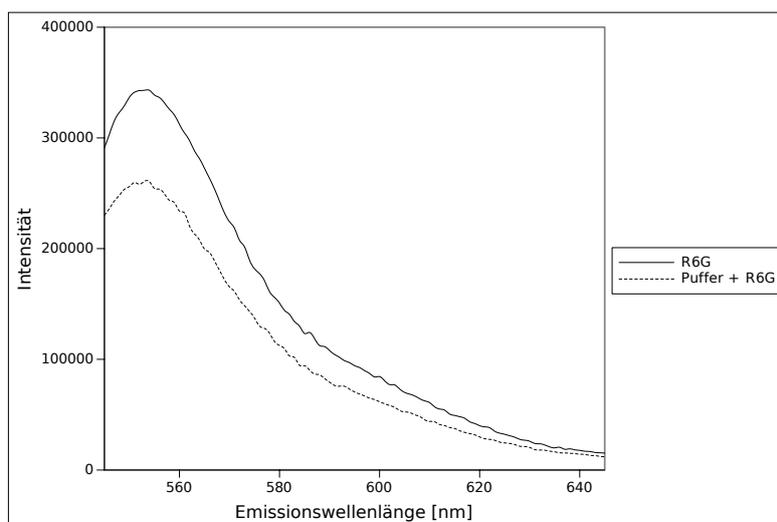


Abbildung 4.55: Fluoreszenz-Anregungswellenlängenscans einer PFOS-Konzentrationsreihe ( $\lambda_{Em.} = 551 \text{ nm}$ )

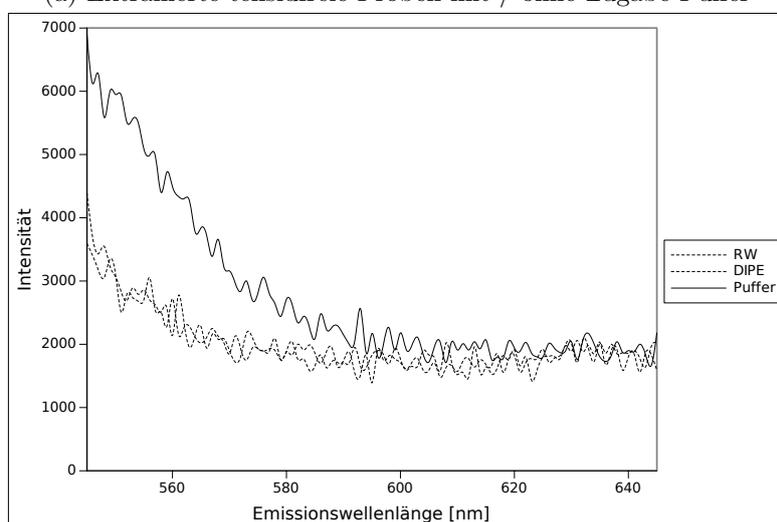
Daher erfolgten weitere Untersuchungen, um festzustellen, ob der verwendete Puffer eventuell zu den vergleichsweise hohen Nachweisgrenzen führt. Hierfür wurden analytfreie wässrige Lösungen sowohl mit als auch ohne Pufferzugabe mit R6G und DIPE extrahiert und anschließend Fluoreszenzemissionsspektren aufgezeichnet, welche in Abbildung 4.56a dargestellt sind.

Bei beiden Messungen wurden relativ hohe Intensitäten gemessen. Die pufferhaltige Probe hat im Vergleich eine etwas niedrigere Intensität. Da der pH-Wert geringer ist führt dies zur vermehrten Protonierung des Farbstoffs, wodurch sich das Verteilungsgleichgewicht in Richtung der wässrigen Phase verschiebt.

Zur Bestimmung des Blindwerts der farbstoff- und tensidfreien Lösung wurden Küvetten jeweils mit Reinstwasser (RW), Acetatpuffer und DIPE gefüllt und die Fluoreszenz gemessen (siehe Abbildung 4.56b).



(a) Extrahierte tensidfreie Proben mit / ohne Zugabe Puffer



(b) Reinstwasser (RW), DIPE und Puffer

Abbildung 4.56: Fluoreszenz-Emissionsspektren

Die Intensitäten sind jedoch im Vergleich mit farbstoffhaltigen Proben verhältnismäßig klein und damit zu vernachlässigen.

Abschließend kann im Vergleich mit den Ergebnissen der photometrischen Messungen gesagt werden, dass die Fluoreszenzmessung deutlich geringere Nachweisgrenzen ermöglicht. Dennoch erfüllen bereits die in vielen Laboratorien etablierten Photometer meist die Anforderungen an den gewünschten Konzentrationsbereich ( $1\text{-}100\ \mu\text{g L}^{-1}$ ).

### 4.6.3 Vergleich mit bestehenden Verfahren

Bisher gibt es zum Thema Epton-Bestimmung von PFT nur eine Publikation von EMMEL ET AL [1]. Diese Methode basiert auf einer mehrmaligen Extraktion der Tenside mit Methylenblau und Chloroform in Scheidetrichtern und anschließender photometrischer Messung. Hierbei wurde eine untere Bestimmungsgrenze für PFOS von etwa  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  ermittelt.

Mittels der in dieser Arbeit entwickelten Methode konnten folgende Punkte verbessert werden:

1. Die Extraktion zeichnet sich im Vergleich durch eine einfachere Handhabung aus, da auf den Einsatz von Scheidetrichtern verzichtet werden kann.
2. Der verwendete Ether wird im Gegensatz zu Chloroform direkt von der Oberfläche entnommen.
3. Das bei Emmel durchgeführte Gegenschütteln der Extrakte ist nicht erforderlich, sodass fehleranfällige und zeitaufwändige Schritte vermieden werden.

Der wichtigste Aspekt ist jedoch, dass ein selektives Verfahren für PFT geschaffen wurde. Emmel hat in ihren Arbeiten bei Realproben oft im Vergleich zu LC-Messungen deutlich erhöhte Werte gefunden. Durch den Einsatz des oxidativen Aufschluss wird eine selektive Eliminierung von nichtfluorierten organischen Störeinflüssen ermöglicht. Außerdem konnten bei Fluoreszenzmessungen Nachweisgrenzen für PFOS erzielt werden, die kleiner als  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  waren.

Somit steht nun eine Alternative zur teuren und aufwändigen Analytik mittels HPLC-MS zur Verfügung. Das Verfahren zeichnet sich durch einfache Handhabung aus und ist daher eine interessante Option für galvanische Betriebe. Dank der kostengünstigen und schnellen Analytik kann die Dosierung der PFT in den galvanischen Bädern nach dem tatsächlichen Bedarf durchgeführt werden und eine Überdosierung vermieden werden. Ein weiterer Einsatzort ist die Überwachung der Abwasserreinigung. Falls die Kapazität der Adsorber erschöpft ist, kann dies frühzeitig erkannt werden und so ein Austrag in die Kanalisation verhindert werden.

## 5 Zusammenfassung

Im Fokus der Arbeit stand daher die Entwicklung eines einfachen Analysenverfahrens, das auch in galvanischen Betrieben vor Ort durchführbar ist. Ein wichtiges Ziel bestand darin, möglichst niedrige Nachweisgrenzen im Bereich von wenigen Mikrogramm-pro-Liter zu erzielen.

Die Analytik der persistenten per- und polyfluorierten Tensiden ist aufgrund ihrer meist niedrigen Konzentrationen und ihrem Vorkommen in zum Teil komplexen Matrices eine große Herausforderung. Für die Analyse sind empfindliche und selektive Methoden erforderlich. Dazu wird derzeit in der Regel die Flüssigchromatographie gekoppelt mit der Triplequad-Massenspektrometrie verwendet, oft in Kombination mit einer vorgeschalteten Probenanreicherung. Dieses Verfahren ist jedoch sehr teuer und kompliziert in der Anwendung, sodass es z.B. für Betriebslabore in Galvaniken, die immer noch auf den Einsatz von PFT angewiesen sind, nicht in Frage kommt.

Dazu wurde eine Analysenmethode auf Basis der Epton-Tensidbestimmung entwickelt. Zudem wurden für die Probenanreicherung Polyamid und Teflon als alternative Adsorber für die Festphasenextraktion untersucht.

Damit sich das Verfahren durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnet, wurden mehrere Fluoreszenzfarbstoffe auf ihre Eignung für die Epton-Extraktion hin erprobt. Als besonders geeignet hat sich schließlich eine Kombination aus dem Farbstoff Rhodamin 6G und dem Extraktionsmittel Diisopropylether erwiesen. Nach vorheriger externer Kalibration ließen sich so mit geringem instrumentellen Aufwand für per- und polyfluorierte Tenside Nachweisgrenzen im unteren einstelligen Mikrogramm-pro-Liter-Bereich erzielen.

Da das Analysenverfahren insbesondere für Galvaniken vorgesehen ist wurde bestimmt, inwieweit typische Begleitsubstanzen Querempfindlichkeiten erzeugen. Dabei zeigte sich, dass der Einfluss von ionischen nichtfluorierten Tensiden sehr hoch ist.

Daher wurde die hohe Stabilität der PFT ausgenutzt und die nichtfluorierten Tenside mit einer angepassten Fenton-Oxidation in kurzer Zeit abgebaut. Die Nachweisgrenzen änderten sich hierdurch nicht.

Zur Überprüfung der Eignung der Methode wurden die Konzentrationen von Realproben aus der Galvanik sowohl mit HPLC-MS als auch der modifizierten Epton-Methode

bestimmt. Hierbei konnte eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der Werte festgestellt werden, obwohl die Proben stark matrixhaltig waren.

Es konnte also eine Analysenmethode entwickelt werden, die sich durch eine hohe Selektivität, einen geringen instrumentellen Aufwand und durch eine relativ einfache Durchführung auszeichnet. Damit steht nun kleinen Betrieben ohne vollausgestattetes Analysenlabor eine Bestimmungsmethode zur Verfügung, um mit ausreichender Empfindlichkeit die PFT-Gehalte von betrieblichen Prozess- und Abwässern im Bereich ab  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  zu bestimmen.

## 6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten für die Überwachung von betrieblichen Abwässern erforderliche niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden. Dennoch wäre eine Minimierung dieser Größe von Interesse, um beispielsweise den PFT-Gehalt in Umweltproben zu bestimmen. Möglich wäre eine vorherige Anreicherung der Analyten mittels konventioneller schwacher Anionenaustauscher oder alternativ, wie hier untersucht, mittels Polyamid oder PTFE. Außerdem könnte auch noch eine Evaporierung nach der Extraktion zur Erhöhung der Empfindlichkeit beitragen. Der Einsatz der Laser-induzierten Fluoreszenz könnte an dieser Stelle ebenso hilfreich sein.

Die hier vorgestellte Methode sollte auf weitere Realproben angewendet werden, um bisher nicht bekannte Querempfindlichkeiten und Limits zu erkennen. Von weiterem Interesse sind auch Ringversuche um die Praktikabilität der Methode im industriellen Umfeld zu erfahren.

Ein entscheidender Vorteil gegenüber dem konventionellen HPLC-MS-Verfahren ist die Minimierung der Zeitspanne zwischen Probennahme, Analyse und den Folgehandlungen, die ggfs. aufgrund des Messwerts durchgeführt werden müssen. Infolgedessen liefert die Analysenmethode sowohl wirtschaftliches Einsparpotenzial als auch einen Beitrag zum Umweltschutz, da der Austrag von PFT mit dem Abwasser minimiert werden kann.

# 7 Experimenteller Teil

## 7.1 Geräteparameter HPLC QTOF

Die chromatographischen Messungen wurden mit einem modularen HPLC-MS-System der Firma *Agilent* durchgeführt. Als HPLC wurde das Modell 1290 Infinity (UHPLC) eingesetzt, als Massenspektrometer diente ein 6538 UHD Accurate-Mass Q-TOF LC/MS. Die verwendeten chromatographischen Bedingungen wurden bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Die Parameter für die massenspektrometrischen Messungen sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1: Parameter HPLC-MS (ESI negativ)

Parameter	Wert
Min Range	50 m/z
Max Range	3000 m/z
Scan Rate	1 Specta/sec
Gas Temp	300 °C
Gas Flow	8 L/min
Nebulizer	35 psig
VCap	3500
Fragmentor	125
Skimmer1	65
Octopole RFPeak	750

## 7.2 Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in den Tabellen 7.2 und 7.3 aufgelistet.

Tabelle 7.2: Chemikalienliste Teil 1

Name	Hersteller	Reinheit
1H,1H,2H,2H Perfluorooctansulfonsäure	abcr	98 %
Aceton	VWR	HPLC Grade
Aluminiumchlorid	Roth	> 98 %
Ameisensäure	Fluka	p.a.
Ammoniak 25 %	Carl Roth	p.a.
Ammoniumacetat	Fluka	p.a.
Ammoniumformiat	Fluka	k.A.
Astrazon Orange	Aldrich	k.A.
Bariumhydroxid	Merck	p.a.
Brij 78 (Polyethylenglykoloctadecylether)	Sigma	k.A.
Calciumbromid	Merck	> 84 %
Cetyltrimethylammoniumbromid	US Biological life sciences	95,8 %
Citronensäure Monohydrat	Alfa Aesar	99,50 %
Dichlormethan	Fluka	HPLC-Grade
Diethylether	VWR	HPLC-Grade
Diisopropylether	Sigma Aldrich	Reagent Plus 99 %
Dimethylsulfoxid	Carl Roth	> 99,8 %
Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester	Merck	p.a.
Eisensulfatheptahydrat	Fluka	p.a.
Essigsäure	Carl Roth	p.a.
Ethylacetat	VWR	HPLC
Ethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz	Roth	> 99 %
Hexan	Fluka	HPLC-MS-Grade
Hydrazoniumsulfat	Merck	k.A.
Kaliumchromsulfatdodecahydrat	Riedel	p.a.
Kaliumdichromat	Merck	p.a.
Lithiumhydroxid	Merck	98 %
Lithiumiodid	Merck	k.A.
Magnesiumchloridhexahydrat	Fluka	Ultra
Methanol	Fisher Chemical	HPLC-Grade
Methansulfonsäure	Sigma Aldrich	> 99,5 %
Methylenblau	Merck	k.A.

Tabelle 7.3: Chemikalienliste Teil 2

Name	Hersteller	Reinheit
Natriumchlorid	Carl Roth	p.a.
N,N-Dimethylformamid	Roth	99,80 %
Natriumcarbonat	Merck	99,96 %
Natriumdithionit	Fluka	> 85%
Natriumdodecylbenzolsulfonat	Aldrich	p.a.
Natriumdodecylsulfat	Fluka	Ultra
Natriumfluorid	Riedel	p.a.
Natriumperoxodisulfat	Roth	p.a.
Nickelsulfatheptahydrat	Fluka	p.a.
Nilblau (Chlorid)	Merck	k.A.
Octan-1-sulfonsäure Natriumsalz	Merck	IC
Octylbenzolsulfonat Natriumsalz	Aldrich	p.a.
Oxalsäure	Merck	p.a.
Perfluordecandicarbonsäure	Fluorochem	97 %
Perfluoroctandicarbonsäure	Fluorochem	97 %
Perfluoroctansulfonsäure, Kaliumsalz	Aldrich	98 %
Perfluorheptansäure	Aldrich	99 %
Perfluoroctansäure	Aldrich	96 %
Perfluorbutan-1-sulfonsäure Kaliumsalz	Aldrich	98 %
Perfluorhexansäure	Fluorochem	97 %
Perfluoro-1,10-decandicarboxylsäure	Fluorochem	97 %
Perfluorbutansäure	Fluorochem	97 %
Poly(chlorotrifluoroethylen)	Aldrich	k.A.
Polytetrafluorethylen < 12 µm Partikel	Aldrich	k.A.
Polytetrafluorethylen 1 µm Partikel	Aldrich	k.A.
Polytetrafluorethylen 35 µm Partikel	Aldrich	k.A.
Propan-2-ol	VWR	HPLC
Rhodamin 6G	Aldrich	95 %
Salpetersäure	Fluka	Laboratory reagent grade
Salzsäure 36 %	Fisher Chemical	p.a.
Schwefelsäure	Fluka	> 95 %
Tert-Butylmethylether	Fluka	> 99 %
Tetrabutylammoniumbromid	Riedel	k.A.
Tetradecansulfonat Natriumsalz	Fluka	p.a.
Toluol	Merck	HPLC-Grade
Trichlormethan	Riedel de Haen	reinst
Wasserstoffperoxid 35 %	Roth	Rein, stabilisiert

## 7.3 Sorptionsversuche auf Polyamid

Für die Versuche wurden *Chromabond* Polyamid-SPE-Säulen der Firma *Macherey Nagel* verwendet. Deren Füllmenge betrug 200 mg und das Volumen 3 mL. Als Sorptionsmaterial dient ein unmodifiziertes Polyamid 6 mit einer Partikelgröße von 40-80  $\mu\text{m}$ .

### 7.3.1 Versuchsdurchführung PA-SPE

Die PFT-haltige Probelösung (10 PFT, jew.  $\beta = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) wird unter Einsatz einer pH-Elektrode durch Zusatz von Salzsäure oder Natronlauge auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Die SPE-Kartusche wird im ersten Schritt mit 4 mL einer ammoniakalischen (1 Vol.-%) Methanollösung gespült, dann wird eine Reservoirsäule auf die Kartusche gesetzt. Im Anschluss daran werden zur Konditionierung 50 mL Reinstwasser (mit HCl auf pH 4 eingestellt) auf die Säule gegeben. Zur Aufgabe der Probe wird ein definiertes Volumen der Probelösung mittels Vollpipette auf die Kartusche überführt. Durch Variation der Ventile wurde Durchfluss auf 1-2 Tropfen pro Sekunde eingestellt.

Nach dem Adsorptionsschritt wird die Desorption mit variierenden Lösemitteln eingeleitet, in der Regel werden dafür 4 mL einer ammoniakalischen Methanollösung verwendet. Die zu beprobenden Lösungen werden in Zentrifugenröhren aufgefangen. Methanolische Lösungen werden danach mittels SpeedVac evaporiert, der Rückstand wird in 2 mL Methanol/Wasser (50/50 V/V) aufgenommen. Dazu wird eine definierte Menge einer Perfluorbutansäure-Lösung als interner Standard zugegeben. Davon wird 1 mL in ein Glasvial überführt und mittels HPLC-MS quantifiziert.

## 7.4 Sorptionsversuche auf Teflon

### 7.4.1 Versuche mit Spritzenfiltern

Die PFT-Probelösung wird mit einer Kunststoffeinwegspritze aufgenommen und durch einen PTFE-Spritzenvorsatzfilter (VWR 0,2  $\mu\text{m}$  PTFE) manuell gedrückt. Wässrige Fraktionen wurden in einem 10 mL Messkolben aufgefangen und im Anschluss mit Reinstwasser aufgefüllt. Methanolische Fraktionen wurden in Zentrifugenröhren aufgefangen, mittels SpeedVac evaporiert und anschließend in Wasser / Acetonitril (95/5 V/V) aufgenommen, die Quantifizierung der Fraktionen erfolgte mit HPLC-MS.

#### 7.4.2 PTFE-SPE-Kartuschen

Da SPE-Kartuschen auf Basis von PTFE nicht kommerziell erhältlich sind, wurden diese in vor Ort hergestellt. Als Basis dafür dienten Phasentrennsäulen (PTL), deren enthaltene Membran das feine PTFE-Pulver effektiv zurückhält. Die Einwaage des PTFE-Pulver (Korngröße 35  $\mu\text{m}$ ) in die PTL-Kartuschen betrug etwa 200 mg. Im ersten Schritt wurde mit ammoniakalischem Methanol (0,1 % V/V) und anschließend Wasser konditioniert. Daran schloss die Aufgabe der schwefelsauer eingestellten PFT-Lösung und ein anschließender Spülschritt mit Wasser an. Zuletzt erfolgte die Desorption mit ammoniakalischem Methanol. Das Desorbat wurde mit Bariumhydroxid neutralisiert, das gefällte Bariumsulfat durch Zentrifugation abgetrennt. Aus dem Überstand wurden anschließend der PFT-Gehalt quantifiziert.

#### 7.5 Farbstoffextraktionen

In einem 50 mL Polypropylen-Einweg-Zentrifugenrohr werden 40 mL der zu untersuchenden Probelösung vorgelegt. Dazu werden 1 mL eines Acetatpuffers (Etwa 150 g L<sup>-1</sup> Natriumacetat, mit Essigsäure auf pH 4,75 eingestellt) und 1 mL einer wässrigen Rhodamin 6G-Lösung (1 g L<sup>-1</sup>) pipettiert. Mittels einer Vollpipette werden 4 mL Diisopropylether zugesetzt. Nach Verschließen des Gefäßes wird für etwa 15 Sekunden geschüttelt, nach erfolgter Phasentrennung wird 1 mL der organischen Phase in eine Polymethylmethacrylat-Küvette überführt.

#### 7.6 Extinktionsmessungen

Mittels einer mit DIPE gefüllten Küvette wurden vor Beginn jeder Messreihe eine Blindwertkorrektur durchgeführt. An einem UV/VIS-Photometer (analytik Jena specord 205) wurde ein Spektrum im Bereich von 380 - 650 nm mit einer Geschwindigkeit von 10 nm s<sup>-1</sup> aufgezeichnet. Zur Auswertung wurden die Extinktionen verschiedener Wellenlängen aus den Spektren entnommen.

#### 7.7 Fluoreszenzmessungen

Die Messungen am Fluorimeter (Horiba FluoroMax4) wurden analog zu den Messungen am Photometer durchgeführt. Es wurden Fluoreszenz-Einwegküvetten aus PMMA eingesetzt. Da diese im Gegensatz zu den Photometerküvetten keine Verjüngung haben und damit ein größeres Innenvolumen haben wurden 2 mL aus der DIPE-Phase in die

Küvette pipettiert. Als Anregungswellenlänge wurden 534 nm gewählt, als Spaltweite wurden 5 nm eingestellt. Bei der Emission wurde der Spektralbereich von 545 bis 645 nm aufgezeichnet mit einer Spaltweite von 2 nm und einer Schrittweite von 1 nm

## 7.8 Abbauprobungen mit Peroxodisulfat

Die Abbauprobungen mit Peroxodisulfat wurden in 40 mL PP-Zentrifugenröhrchen durchgeführt. Zur vorgelegten Tensidlösung wurden variable Mengen einer wässrigen Natriumperoxodisulfat-Lösung zugefügt. Die Wärmezufuhr erfolgte in einem Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen. Nach dem Aufschluss wurden die Zentrifugenröhrchen in ein Wasserbad zum Abkühlen gestellt und anschließend der Tensidgehalt mit der in Kapitel 7.5 beschriebenen Methode ermittelt.

## 7.9 Abbauprobungen mittels Fenton-Oxidation

40 mL der zu untersuchenden wässrigen Lösung wurden in einem PP-Einweg-Zentrifugenröhrchen vorgelegt. Dazu wurden 40  $\mu\text{L}$  einer  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  Eisen-(II)-sulfat-Lösung zugegeben. Danach erfolgte die Zugabe von 2 mL einer 35 % igen Wasserstoffperoxidlösung und einem kurzen Schüttelvorgang. Ein Wasserbad wurde auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  temperiert, die Gefäße wurden mit einer Vierteldrehung leicht geöffnet, um ein Entweichen von gebildeten Gasen zu ermöglichen. Die Röhrchen wurden aufrecht für eine Stunde in das Bad gestellt. Daran erfolgte eine Abkühlphase in einem Wasserbad bei Raumtemperatur, die Ermittlung des Tensidgehalts ist in Kapitel 7.5 beschrieben.

## 7.10 Ionenpaarextraktion mit Ethylacetat

2 mL der zu untersuchenden Probe werden mit 200  $\mu\text{L}$  einer wässrigen Dithionitlösung ( $\beta = 100 \text{ g L}^{-1}$ ) reduziert. Dazu wurden 2 mL des Extraktionsmittels (Ethylacetat +  $20 \text{ mg L}^{-1}$  Tetrabutylammoniumbromid) zugegeben und stark geschüttelt. Anschließend wurde 1 mL der organischen Phase in ein Mikroreaktionsgefäß überführt und das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1 mL Reinstwasser aufgenommen und anschließend mittels HPLC-MS quantifiziert.

# Tabellenverzeichnis

3.1	Löslichkeit ausgewählter per- und polyfluorierter Verbindungen . . . . .	6
3.2	Geschätzter Verbrauch von PFOS im Jahr 2004 . . . . .	9
3.3	PFOS-Gehalte in marinen Säugetieren . . . . .	11
4.1	Eingesetzte per- und polyfluorierte Tenside . . . . .	33
4.2	Auswirkungen von Anionen auf die Extraktion mit Nilblau . . . . .	63
4.3	Lösemittelscreening für Astrazon Orange . . . . .	64
4.4	Einfluss von Anionen auf die Extraktion mit Astrazon Orange . . . . .	65
4.5	Lösemittelscreening für Rhodamin 6G . . . . .	66
4.6	Versuchsbedingungen zur Hydrolyse von SDS . . . . .	73
4.7	Oxidativer Abbau von SDS . . . . .	74
4.8	Abbauversuche von PFOS und SDS mit PDS . . . . .	76
4.9	Abbauversuche mit PDS . . . . .	77
4.10	Abbauversuche mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	79
4.11	Gewählte Parameter bei Fenton-Oxidationen . . . . .	80
4.12	Bedingungen von Abbauversuchen mit Laborabwässern . . . . .	89
4.13	PFT-Gehalt in Galvanikproben (HPLC-MS) . . . . .	100
4.14	NWG UV/VIS . . . . .	102
7.1	Parameter HPLC-MS (ESI negativ) . . . . .	110
7.2	Chemikalienliste Teil 1 . . . . .	111
7.3	Chemikalienliste Teil 2 . . . . .	112

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung eines Tensids . . . . .	5
3.2	Einteilung von Tensid-Gruppen . . . . .	5
3.3	Strukturformel von PFOS . . . . .	7
3.4	Strukturformel von 6:2-FTS . . . . .	7
3.5	Strukturformel von PFOA . . . . .	7
3.6	Strukturformel von 8:2 diPAP . . . . .	11
3.7	Biologischer Abbau eines FTOH . . . . .	12
3.8	Strukturformel eines Alternativprodukts (HFPO-DA) . . . . .	15
3.9	Ablauf einer Kieselgel-Derivatisierung . . . . .	20
3.10	Schematischer Aufbau einer photometrischen Messung . . . . .	21
3.11	Jablonski Termschema . . . . .	23
3.12	Wiederholeinheit eines Polyamids 66 . . . . .	25
3.13	Abbau Ozon . . . . .	28
4.1	Fragmentierung von Perfluordicarbonsäuren . . . . .	34
4.2	HPLC-Gradient RP18-HPLC . . . . .	35
4.3	Überlagerte Massenspektren der Analyten . . . . .	36
4.4	WFR PA-SPE pH 2 . . . . .	38
4.5	WFR PA-SPE pH 3 . . . . .	39
4.6	WFR PA-SPE pH 4 . . . . .	40
4.7	WFR PA-SPE pH 5 . . . . .	41
4.8	Anreicherung von PFT auf PA-SPE (n = 10) . . . . .	42
4.9	Variation des pH-Werts bei der Desorption . . . . .	43
4.10	Variation des Desorptionsmittels bei PA-SPE . . . . .	44
4.11	Fraktionierte Desorption von PFT auf einer PA-SPE . . . . .	45
4.12	Ermittlung des Durchbruchs von PFT auf einer PA-SPE . . . . .	46
4.13	Einfluss von SDS auf die Wiederfindungsrate einer PA-SPE . . . . .	47
4.14	Einfluss von Octansulfonsäure auf PA-SPE . . . . .	48
4.15	Wiederfindungsraten von PFT nach Red. von Cr(VI) mit Dithionit . . . . .	50

4.16 Einfluss von Fluorid auf PA-SPE . . . . .	51
4.17 Einfluss von Oxalsäure auf PA-SPE . . . . .	52
4.18 Einfluss von Ammoniumsulfat bei PA-SPE . . . . .	53
4.19 Fraktionierte Sorption von PFT auf PTFE-Spritzenfiltern . . . . .	56
4.20 Ad- und Desorptionsverhalten von PFT auf PTFE-Spritzenfiltern . . . . .	57
4.21 Strukturformel von Nilblau als Säurechlorid . . . . .	60
4.22 Extinktionsmessung von PFOS-Nilblau-Komplexen . . . . .	61
4.23 Nilblau-Kalibration . . . . .	62
4.24 Strukturformel von Astrazon Orange G . . . . .	64
4.25 Strukturformel von Rhodamin 6G (als Hydrochlorid) . . . . .	66
4.26 PFOS-Kalibrierkurve (R6G) . . . . .	68
4.27 UV-VIS-Spektren von R6G-Extrakten diverser Tenside . . . . .	69
4.28 Extraktion von 6:2-FTS mit R6G bei verschiedenen pH-Werten . . . . .	70
4.29 Änderung der Extinktion acetatgepufferter Extrakte bei Basenzugabe . . . . .	71
4.30 Aufschluss von SDS mit PDS . . . . .	75
4.31 Aufschluss von SDS und PFOS mit PDS . . . . .	76
4.32 Aufschluss von SDS und PFOS mit PDS . . . . .	77
4.33 Aufschluss von SDS und 6:2-FTS mit PDS . . . . .	78
4.34 Aufschluss von SDS und PFOS mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	79
4.35 Aufschluss von SDS, PFOS und 6:2-FTS unter Fenton-Bedingungen . . . . .	81
4.36 Quantif. des Tensidgehalts (HPLC-MS) während eines Fenton-Abbaus . . . . .	82
4.37 Quantifizierung der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zehrung eines Fenton-Aufschluss . . . . .	83
4.38 Eliminierung von CTAB durch einen Fenton-Aufschluss . . . . .	84
4.39 Einfluss und Eliminierung von SDBS durch einen Fenton-Aufschluss . . . . .	85
4.40 Einfluss und Eliminierung von div. Tensiden durch einen Fenton-Aufschluss . . . . .	86
4.41 Fenton-Abbau von Haushaltstensiden . . . . .	87
4.42 Fenton-Abbau bei ansteigenden Mengen eines Haushaltstensids . . . . .	88
4.43 Farbstoffextrakte eines Laborabwassers (BUW) mit / ohne Fenton-Aufschluss . . . . .	89
4.44 Fenton-Aufschluss eines um Tenside aufgestockte Laborabwassers der BUW . . . . .	90
4.45 Fenton-Aufschluss von Laborabwasser + PFOA . . . . .	91
4.46 Fenton-Aufschluss von 6:2-FTS unter Nickelzusatz . . . . .	92
4.47 Abhängigkeit der Extinktion vom Zusatz Chromtrioxid . . . . .	93
4.48 Fenton-Aufschluss in Anwesenheit verschiedener Chrom-Spezies . . . . .	95
4.49 Fenton-Aufschluss von 6:2-FTS unter Kupferzusatz . . . . .	96
4.50 Bestimmung d. 6:2-FTS-Gehalts (Galvanikspüle) nach Fenton-Aufschluss . . . . .	98
4.51 Reduktion von Chrom-(VI)-haltigen Proben mit Hydrazin . . . . .	99

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

4.52	Reduktion von Cr(VI)-haltigen und -freien 6:2-FTS-Proben mit Hydrazin	100
4.53	Vergleich von best. 6:2-FTS-Konz. mittels HPLC-MS und R6G-Extraktion	101
4.54	Kalibriergerade der NWG-Bestimmung von PFOS (Fluorimeter) . . . . .	103
4.55	Fluoreszenz-Anregungswellenlängenscans . . . . .	104
4.56	Fluoreszenz-Emissionsspektren . . . . .	105

# Literaturverzeichnis

- [1] EMMEL, A. ; LANGE, F.T ; BRAUCH, H.-J ; WORCH, E.: Entwicklung einer photometrischen Bestimmungsmethode für polyfluorierte Chemikalien (PFC) als Grundlage einer kostengünstigen Prozessüberwachungsanalytik in der Galvanikindustrie. In: *Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Tagungsband* (2010)
- [2] KOSSWIG, K. ; STACHE, H.: *Die Tenside*. Carl Hanser Verlag, 1993
- [3] RÖMPP ONLINE: Eintrag zu Tensiden. (2016)
- [4] RÖMPP ONLINE: Eintrag zu Kationentenside. In: *Römpp online* (2016)
- [5] FROMME, Hermann ; TITTELMIER, Sheryl A. ; VÖLKEL, Wolfgang ; WILHELM, Michael ; TWARDELLA, Dorothee: Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries. In: *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212 (2009), May, Nr. 3, 239–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2008.04.007>. – DOI 10.1016/j.ijheh.2008.04.007. – ISSN 1438–4639
- [6] KISSA, Erik: *Fluorinated surfactants and repellents*. New York : Marcel Dekker, 2001. – ISBN 0–8247–0472–X
- [7] RIEDEL, Erwin: *Anorganische Chemie*. Berlin u.a : De Gruyter, 2002. – ISBN 3110174391
- [8] KEY, Blake D. ; HOWELL, Robert D. ; CRIDDLE, Craig S.: Fluorinated Organics in the Biosphere. In: *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), Sep, Nr. 9, S. 2445–2454. <http://dx.doi.org/10.1021/es961007c>. – DOI 10.1021/es961007c. – ISSN 1520–5851
- [9] BANKS, R.E. ; SMART, B.E. ; TATLOW, J.C.: *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. Springer US, 2013 (Topics in Applied Chemistry). – ISBN 9781489912022

- [10] FRICKE, Marc ; LAHL, Uwe: Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 17 (2005), Nr. 1, S. 36–49. <http://dx.doi.org/10.1007/BF03038694>. – DOI 10.1007/BF03038694. – ISSN 0934–3504
- [11] DING, Guanghui ; PEIJNENBURG, Willie J. G. M.: Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43 (2013), Nr. 6, S. 598–678. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2011.627016>. – DOI 10.1080/10643389.2011.627016. – ISSN 1064–3389
- [12] 3M: *The science of organic fluorochemistry*. <http://www.fluoridealert.org/pesticides/pfos.fr.final.docket.0006.pdf>. Version: Februar 1999
- [13] KLEIN, Hans G. ; MEUSSDOERFFER, Johann N. ; NIEDERPRÜM, Hans: Fluortenside auf Basis der elektrochemischen Einsatzmöglichkeiten in der Oberflächentechnik. In: *Metalloberfläche* 29 (1975), Nr. 11, S. 559–567
- [14] SIEGEMUND, Günter ; SCHWERTFEGER, Werner ; FEIRING, Andrew ; SMART, Bruce ; BEHR, Fred ; VOGEL, Herward ; MCKUSICK, Blaine: Fluorine Compounds, Organic. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000), Jun. <http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a11349>. – DOI 10.1002/14356007.a11349. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/9783527306732>
- [15] BUCK, Robert C. ; FRANKLIN, James ; BERGER, Urs ; CONDER, Jason M. ; COUSINS, Ian T. ; VOOGT, Pim d. ; JENSEN, Allan A. ; KANNAN, Kurunthachalam ; MABURY, Scott A. ; LEEUWEN, Stefan P. J.: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. In: *Integrated Environmental Assessment and Management* 7 (2011), Nr. 4, S. 513–541. <http://dx.doi.org/10.1002/ieam.258>. – DOI 10.1002/ieam.258. – ISSN 15513777
- [16] LINDSTROM, Andrew B. ; STRYNAR, Mark J. ; LIBELO, E. L.: Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 19, S. 7954–7961. <http://dx.doi.org/10.1021/es2011622>. – DOI 10.1021/es2011622. – ISSN 0013–936X
- [17] LIMITED, Risk & Policy A.: *Perfluorooctane Sulphonate - Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks*. <https://www.riskpolicy.com/Perfluorooctane-Sulphonate-Risk-Reduction-Strategy-and-Analysis-of-Advantages-and-Drawbacks/>

- [//www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/183154/pfos-riskstrategy.pdf](http://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/183154/pfos-riskstrategy.pdf). Version: August 2004
- [18] PABON, M. ; CORPART, J.M: Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 114 (2002), Nr. 2, S. 149–156. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00038-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00038-6). – DOI 10.1016/S0022-1139(02)00038-6. – ISSN 00221139
- [19] NATUR, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen Landesamt f. ; LANUV (Hrsg.): *Verbreitung von PFT in der Umwelt Ursachen - Untersuchungsstrategie - Ergebnisse - Maßnahmen LANUV Fachbericht 34*. 2011
- [20] BARLOWE, Neil Gene; P. Gene; Patton: Non-PFOS, Permanent Mist Suppressants for Hard Chromium Plating, Decorative Chromium Plating and Chromic Etch Applications. In: *Products Finishing* (2011)
- [21] POULSEN, Pia B. ; GRAM, Allan A. Lars K and; Jensen J. Lars K and; Jensen ; RASMUSSEN, Anette A. ; RAVN, Christian ; MØLLER, Peer ; JØRGENSEN, Carsten R. ; LØKKEGAARD, Kristian: *Substitution of PFOS for use in non-decorative hard chrome plating*. online, 2011
- [22] WIENAND, Nils: *Untersuchungen zum Abbau des nicht-fluorierten Netzmittels Oleylaminethoxylat in Glanzchromelektrolyten*, Bergische Universität Wuppertal, Diss., 2014
- [23] PAUL, Alexander G. ; JONES, Kevin C. ; SWEETMAN, Andrew J.: A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 2, S. 386–392. <http://dx.doi.org/10.1021/es802216n>. – DOI 10.1021/es802216n. – ISSN 0013-936X
- [24] 3M: *Environmental and Health assessment of perfluorooctane sulfonic acid and its salts*. August 2003
- [25] RHOADS, Kurt R. ; JANSSEN, Elisabeth M.-L. ; LUTHY, Richard G. ; CRIDDLE, Craig S.: Aerobic Biotransformation and Fate of N -Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol ( N -EtFOSE) in Activated Sludge. In: *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008), Apr, Nr. 8, 2873–2878. <http://dx.doi.org/10.1021/es702866c>. – DOI 10.1021/es702866c. – ISSN 1520-5851

- [26] KEY, Blake D. ; HOWELL, Robert D. ; CRIDDLE ; CRAIG S.: Defluorination of Organofluorine Sulfur Compounds by *Pseudomonas* SP. Strain D2. In: *Environmental Science & Technology* 32 (1998), Nr. 15, S. 2283–2287. – ISSN 0013–936X
- [27] OCHOA-HERRERA, Valeria ; FIELD, Jim A. ; LUNA-VELASCO, Antonia ; SIERRA-ALVAREZ, Reyes: Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). In: *Environ. Sci.: Processes Impacts* 18 (2016), Nr. 9, 1236–1246. <http://dx.doi.org/10.1039/c6em00366d>. – DOI 10.1039/c6em00366d. – ISSN 2050–7895
- [28] TAVES, Donald R.: Evidence that there are Two Forms of Fluoride in Human Serum. In: *Nature* 217 (1968), Nr. 5133, S. 1050–1051. <http://dx.doi.org/10.1038/2171050b0>. – DOI 10.1038/2171050b0. – ISSN 0028–0836
- [29] TAVES, Donald R. ; GREY, W.S ; BREY W.S.: Organic Fluoride in Human Plasma: Its Distribution and Partial Identification. In: *Toxicology and Applied Pharmacology* 37 (1976), Nr. 1, S. 120–121
- [30] FROMME, H. ; MIDASCH, O. ; TWARDDELLA, D. ; ANGERER, J. ; BOEHMER, S. ; LIEBL, B.: Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in southern Bavaria. In: *International Archives of Occupational and Environmental Health* 80 (2006), Aug, Nr. 4, S. 313–319. <http://dx.doi.org/10.1007/s00420-006-0136-1>. – DOI 10.1007/s00420-006-0136-1. – ISSN 1432–1246
- [31] KANNAN, Kurunthachalam ; KOISTINEN, Jaana ; BECKMEN, Kimberlee ; EVANS, Thomas ; GORZELANY, Jay F. ; HANSEN, Kris J. ; JONES, Paul D. ; HELLE, Eero ; NYMAN, Madeleine ; GIESY, John P.: Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals. In: *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), Apr, Nr. 8, 1593–1598. <http://dx.doi.org/10.1021/es001873w>. – DOI 10.1021/es001873w. – ISSN 1520–5851
- [32] HANSEN, Kristen J. ; CLEMEN, Lisa A. ; ELLEFSON, Mark E. ; JOHNSON, Harold O.: Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. In: *Environmental Science & Technology* 35 (2001), Nr. 4, S. 766–770. <http://dx.doi.org/10.1021/es001489z>. – DOI 10.1021/es001489z. – ISSN 0013–936X
- [33] BARBAROSSA, Andrea ; MASETTI, Riccardo ; GAZZOTTI, Teresa ; ZAMA, Daniele ; ASTOLFI, Annalisa ; VEYRAND, Bruno ; PESSION, Andrea ; PAGLIUCA, Giampiero:

- Perfluoroalkyl substances in human milk: A first survey in Italy. In: *Environment International* 51 (2013), Jan, 27–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2012.10.001>. – DOI 10.1016/j.envint.2012.10.001. – ISSN 0160–4120
- [34] OLSEN, Geary W. ; BURRIS, Jean M. ; EHRESMAN, David J. ; FROEHLICH, John W. ; SEACAT, Andrew M. ; BUTENHOFF, John L. ; ZOBEL, Larry R.: Half-Life of Serum Elimination of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorohexanesulfonate, and Perfluorooctanoate in Retired Fluorochemical Production Workers. In: *Environmental Health Perspectives* 115 (2007), Nr. 9, S. 1298–1305. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.10009>. – DOI 10.1289/ehp.10009. – ISSN 0091–6765
- [35] SILVA, Amila O. d. ; ALLARD, Cody N. ; SPENCER, Christine ; WEBSTER, Glenys M. ; SHOEIB, Mahiba: Phosphorus-Containing Fluorinated Organics: Polyfluoroalkyl Phosphoric Acid Diesters (diPAPs), Perfluorophosphonates (PFPA), and Perfluorophosphinates (PFPIAs) in Residential Indoor Dust. In: *Environmental Science & Technology* (2012), S. 121108080308002. <http://dx.doi.org/10.1021/es303172p>. – DOI 10.1021/es303172p. – ISSN 0013–936X
- [36] TRIER, Xenia ; GRANBY, Kit ; CHRISTENSEN, Jan H.: Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. In: *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2011), Nr. 7, S. 1108–1120. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-010-0439-3>. – DOI 10.1007/s11356-010-0439-3. – ISSN 0944–1344
- [37] KUBWABO, Cariton ; KOSARAC, Ivana ; LALONDE, Kaela: Determination of selected perfluorinated compounds and polyfluoroalkyl phosphate surfactants in human milk. In: *Chemosphere* 91 (2013), Nr. 6, S. 771–777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.011>. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2013.02.011. – ISSN 00456535
- [38] LEE, Holly ; D'EON, Jessica ; MABURY, Scott A.: Biodegradation of Polyfluoroalkyl Phosphates as a Source of Perfluorinated Acids to the Environment. In: *Environmental Science & Technology* 44 (2010), Nr. 9, S. 3305–3310. <http://dx.doi.org/10.1021/es9028183>. – DOI 10.1021/es9028183. – ISSN 0013–936X
- [39] FRÖMEL, Tobias ; GREMMEL, Christoph ; DIMZON, Ian K. ; WEIL, Heike ; KNEPPER, Thomas P. ; VOOGT, Pim de: Investigations on the presence and behavior of precursors to perfluoroalkyl substances in the environment as a preparation of regulatory measures. In: *Umweltbundesamt, Texte* (2016)

- [40] LIU, Jinxia ; MEJIA AVENDAÑO, Sandra: Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. In: *Environment International* 61 (2013), Nov, 98–114. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.08.022>. – DOI 10.1016/j.envint.2013.08.022. – ISSN 0160–4120
- [41] HOUTZ, Erika F. ; HIGGINS, Christopher P. ; FIELD, Jennifer A. ; SEDLAK, David L.: Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. In: *Environmental Science & Technology* (2013), S. 130725144806004. <http://dx.doi.org/10.1021/es4018877>. – DOI 10.1021/es4018877. – ISSN 0013–936X
- [42] BANTZ, Inge ; HÄHNLE, Joachim ; SCHROERS, Stefan ; VALENTIN, Ingo: Schaden durch Feuerlöschschaum. In: *TerraTech Sanierungspraxis 2013* (2013), Nr. 4, S. 12–16
- [43] SKUTLAREK, Dirk ; EXNER, Martin ; FÄRBER, Harald: Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters. In: *Environmental Science and Pollution Research - International* 13 (2006), Nr. 5, S. 299–307. <http://dx.doi.org/10.1065/espr2006.07.326>. – DOI 10.1065/espr2006.07.326. – ISSN 0944–1344
- [44] ELLIS, David A. ; MARTIN, Jonathan W. ; SILVA, Amila O. d. ; MABURY, Scott A. ; HURLEY, Michael D. ; SULBAEK ANDERSEN, Mads P. ; WALLINGTON, Timothy J.: Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. In: *Environmental Science & Technology* 38 (2004), Nr. 12, S. 3316–3321. <http://dx.doi.org/10.1021/es049860w>. – DOI 10.1021/es049860w. – ISSN 0013–936X
- [45] RAHMAN, Mohammad F. ; PELDSZUS, Sigrid ; ANDERSON, William B.: Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. In: *Water Research* 50 (2014), S. 318–340. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045>. – DOI 10.1016/j.watres.2013.10.045. – ISSN 00431354
- [46] RIESS, Jean G. ; LE BLANC, Maurice: Perfluoro Compounds as Blood Substitutes. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978), Sep, Nr. 9, 621–634. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.197806213>. – DOI 10.1002/anie.197806213. – ISSN 1521–3773
- [47] KENNEDY, Gerald L. ; BUTENHOFF, John L. ; OLSEN, Geary W. ; O'CONNOR, John C. ; SEACAT, Andrew M. ; PERKINS, Roger G. ; BIEGEL, Lisa B. ; MURPHY,

- Sandra R. ; FARRAR, David G.: The Toxicology of Perfluorooctanoate. In: *Critical Reviews in Toxicology* 34 (2004), Jan, Nr. 4, 351–384. <http://dx.doi.org/10.1080/10408440490464705>. – DOI 10.1080/10408440490464705. – ISSN 1547–6898
- [48] BARRY, Vaughn ; WINQUIST, Andrea ; STEENLAND, Kyle: Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Exposures and Incident Cancers among Adults Living Near a Chemical Plant. In: *Environmental Health Perspectives* (2013), Sep. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1306615>. – DOI 10.1289/ehp.1306615. – ISSN 0091–6765
- [49] ROSENMAI, A.K ; NIELSEN, F.K ; PEDERSEN, M. ; HADRUP, N. ; TRIER, X. ; CHRISTENSEN, J.H ; VINGGAARD, A.M: Fluorochemicals used in food packaging inhibit male sex hormone synthesis. In: *Toxicology and Applied Pharmacology* 266 (2013), Nr. 1, S. 132–142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.taap.2012.10.022>. – DOI 10.1016/j.taap.2012.10.022
- [50] ECONOMIC CO-OPERATION, Organisation for ; DEVELOPMENT: Hazard Assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. In: *Co-operation on existing chemicals* (2002)
- [51] STAHL, Thorsten ; MATTERN, Daniela ; BRUNN, Hubertus: Toxicology of perfluorinated compounds. In: *Environmental Sciences Europe* 23 (2011), Nr. 1, 38. <http://dx.doi.org/10.1186/2190-4715-23-38>. – DOI 10.1186/2190-4715-23-38. – ISSN 2190–4715
- [52] GESUNDHEIT, Trinkwasserkommission des Bundesministeriums f.: *Aktuelle gesundheitliche und gewässerhygienische Bewertung perfluorierter Verbindungen (PFC)*. August 2007
- [53] BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG: *Gesundheitliche Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln sind nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand unwahrscheinlich: Stellungnahme 004/2009 des BfR vom 11. September 2008*. [http://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitliche\\_risiken\\_durch\\_pfos\\_und\\_pfoa\\_in\\_lebensmitteln.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitliche_risiken_durch_pfos_und_pfoa_in_lebensmitteln.pdf). Version: 2008
- [54] EUROPÄISCHES PARLAMENT RAT: *Richtlinie 2006/122/EG*. 2006
- [55] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Verordnung (EU) Nr. 757/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der*

- Anhänge I und III.* <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:223:0029:0036:De:PDF>. Version: 2010
- [56] BLEPP, Markus ; WILLAND, Wolfram ; WEBER, Roland: Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen. In: *TEXTE 63/2016 Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit* (2016)
- [57] STOCKHOLM CONVENTION: *Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty.* <http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx>. Version: 08.05.2009
- [58] AGENCY, European C.: *Inclusion of Substances of very high concern in the candidate list.* Juni 2013
- [59] GLYNN, Anders ; BERGER, Urs ; BIGNERT, Anders ; ULLAH, Shahid ; AUNE, Marie ; LIGNELL, Sanna ; DARNERUD, Per O.: Perfluorinated Alkyl Acids in Blood Serum from Primiparous Women in Sweden: Serial Sampling during Pregnancy and Nursing, And Temporal Trends 1996–2010. In: *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012), Aug, Nr. 16, 9071–9079. <http://dx.doi.org/10.1021/es301168c>. – DOI 10.1021/es301168c. – ISSN 1520–5851
- [60] KATO, Kayoko ; WONG, Lee-Yang ; JIA, Lily T. ; KUKLENYIK, Zsuzsanna ; CALAFAT, Antonia M.: Trends in Exposure to Polyfluoroalkyl Chemicals in the U.S. Population: 1999–2008 †. In: *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011), Oct, Nr. 19, 8037–8045. <http://dx.doi.org/10.1021/es1043613>. – DOI 10.1021/es1043613. – ISSN 1520–5851
- [61] HARADA, Kouji H. ; YANG, Hye-Ran ; MOON, Chan-Seok ; HUNG, Nguyen N. ; HITOMI, Toshiaki ; INOUE, Kayoko ; NIISOE, Tamon ; WATANABE, Takao ; KAMIYAMA, Shigetoshi ; TAKENAKA, Katsunobu ; AL. et: Levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in female serum samples from Japan in 2008, Korea in 1994–2008 and Vietnam in 2007–2008. In: *Chemosphere* 79 (2010), Apr, Nr. 3, 314–319. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.027>. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2010.01.027. – ISSN 0045–6535
- [62] YEUNG, Leo W. Y. ; ROBINSON, Shona J. ; KOSCHORRECK, Jan ; MABURY, Scott A.: Part I. A Temporal Study of PFCAs and Their Precursors in Human Plasma from Two German Cities 1982–2009. In: *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013), Apr, Nr. 8,

- 3865–3874. <http://dx.doi.org/10.1021/es303716k>. – DOI 10.1021/es303716k. – ISSN 1520–5851
- [63] HEYDEBRECK, Franziska ; TANG, Jianhui ; XIE, Zhiyong ; EBINGHAUS, Ralf: Alternative and Legacy Perfluoroalkyl Substances: Differences between European and Chinese River/Estuary Systems. In: *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015), Jul, Nr. 14, 8386–8395. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b01648>. – DOI 10.1021/acs.est.5b01648. – ISSN 1520–5851
- [64] VOOGT, Pim d. ; SAEZ, M.: Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25 (2006), Nr. 4, S. 326–342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2005.10.008>. – DOI 10.1016/j.trac.2005.10.008. – ISSN 01659936
- [65] DUFKOVÁ, Veronika ; ČABALA, Radomír ; MARADOVÁ, Doubravka ; ŠTÍCHA, Martin: A fast derivatization procedure for gas chromatographic analysis of perfluorinated organic acids. In: *Journal of Chromatography A* 1216 (2009), Dec, Nr. 49, 8659–8664. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.042>. – DOI 10.1016/j.chroma.2009.10.042. – ISSN 0021–9673
- [66] LANGLOIS, Ingrid ; BERGER, Urs ; ZENCAK, Zdenek ; OEHME, Michael: Mass spectral studies of perfluorooctane sulfonate derivatives separated by high-resolution gas chromatography. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 21 (2007), Nr. 22, S. 3547–3553. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.3241>. – DOI 10.1002/rcm.3241. – ISSN 09514198
- [67] YLINEN, Markku ; HANHIJÄRVI, Hannu ; PEURA, Pekka ; RÄMÖ, Osmo: Quantitative gas chromatographic determination of perfluorooctanoic acid as the benzyl ester in plasma and urine. In: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 14 (1985), Nr. 6, S. 713–717. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01055778>. – DOI 10.1007/BF01055778. – ISSN 0090–4341
- [68] TROJANOWICZ, Marek ; KOC, Mariusz: Recent developments in methods for analysis of perfluorinated persistent pollutants. In: *Microchimica Acta* 180 (2013), Nr. 11–12, S. 957–971. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-013-1046-z>. – DOI 10.1007/s00604-013-1046-z. – ISSN 0026–3672
- [69] YU, Qiang ; ZHANG, Ruiqi ; DENG, Shubo ; HUANG, Jun ; YU, Gang: Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons

- and resin: Kinetic and isotherm study. In: *Water Research* 43 (2009), Nr. 4, S. 1150–1158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.001>. – DOI 10.1016/j.watres.2008.12.001. – ISSN 00431354
- [70] OHYA, Takeshi ; KUDO, Naomi ; SUZUKI, Erika ; KAWASHIMA, Yoichi: Determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples by high-performance liquid chromatography. In: *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 720 (1998), Nr. 1-2, S. 1–7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347\(98\)00448-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347(98)00448-4). – DOI 10.1016/S0378-4347(98)00448-4. – ISSN 03784347
- [71] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *DIN 38407-42: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach fest- Flüssig-Extraktion (F 42)*. März 2011
- [72] FENN, J. ; MANN, M ; MENG, C. ; WONG, S. ; WHITEHOUSE, C.: Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. In: *Science* 246 (1989), Oct, Nr. 4926, 64–71. <http://dx.doi.org/10.1126/science.2675315>. – DOI 10.1126/science.2675315. – ISSN 1095–9203
- [73] BERGER, Urs ; LANGLOIS, Ingrid ; OEHME, Michael ; KALLENBORN, Roland: Comparison of three types of mass spectrometers for HPLC/MS analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohols. In: *European Journal of Mass Spectrometry* 10 (2004), Nr. 1, S. 579. <http://dx.doi.org/10.1255/ejms.679>. – DOI 10.1255/ejms.679. – ISSN 1356–1049
- [74] RÖMPP ONLINE: Eintrag zu Summenparameter. (2016)
- [75] RÖMPP ONLINE: Eintrag zu AOX. (2016)
- [76] NORMUNG E.V., DIN Deutsches I.: *Wasserbeschaffenheit -Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) (ISO 9562:2004); Deutsche Fassung EN ISO 9562:2004*. Februar 2005
- [77] DR LANGE (Hrsg.): *Küvetten-Test LCK 390 AOX*. 2006
- [78] LANGE, F.T: Bestimmung, Vorkommen und Bewertung von perfluorierten Alkylverbindungen in Gewässern. In: INTERNATIONALE ARBEITSGEMEINSCHAFT DER

- WASSERWERKE IM DONAUEINZUGSGEBIET (Hrsg.): *Jahresbericht 2007/2008 IAWD*. 2008, S. 99–107
- [79] KROPP, B.: Die Bestimmung adsorbierbarer organischer Heteroelemente (AOF,AOS). In: BÖHNKE, B. (Hrsg.): *Neuere Entwicklungen und Erfahrungen mit der Bestimmung halogenorganischer Verbindungen als Summen- und Einzelstoffanalysen im Hinblick auf die Novellierung der Wassergesetze - Erfahrungen mit der HPLC für organische und anorganische Komponenten* Bd. 88. 1986. – ISBN 0342–6068, S. 245–273
- [80] ALARY, J. ; BOURBON, P. ; BALSÀ, C.: Determination of total fluorine in blood by an open ashing technique. In: *Analytica Chimica Acta* 148 (1983), S. 311–314. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85178-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85178-8). – DOI 10.1016/S0003-2670(00)85178-8. – ISSN 00032670
- [81] BELISLE, Jon: Organic Fluorine in Human Serum: Natural Versus Industrial Sources. In: *Science* (1981), Nr. 212, S. 1509–1510
- [82] LASCHKA, Dagmar ; JANDEL, Berthold ; TRENÉL, Jochen: Bestimmung adsorbierbarer organischer Fluorverbindungen (AOF) - bisherige Erfahrungen. In: *Vom Wasser* 87 (1996), S. 89–100
- [83] VENKATESWARLU, Pothapragada: Sodium Biphenyl Method for Determination of Covalently Bound Fluorine in Organic Compounds and Biologica Materials. In: *Analytical Chemistry* 54 (1982), S. 1132–1137
- [84] MUSIJOŃSKI, Jacek ; TROJANOWICZ, Marek ; SZOSTEK, Bogdan ; COSTA LIMA, José Luis F. ; LAPA, Rui ; YAMASHITA, Hiroki ; TAKAYANAGI, Toshio ; MOTOMIZU, Shoji: Flow-injection determination of total organic fluorine with off-line defluorination reaction on a solid sorbent bed. In: *Analytica Chimica Acta* 600 (2007), Nr. 1-2, S. 147–154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.068>. – DOI 10.1016/j.aca.2007.03.068. – ISSN 00032670
- [85] TAKAYANAGI, Toshio ; YAMASHITA, Hiroki ; MOTOMIZU, Shoji ; MUSIJOŃSKI, Jacek ; TROJANOWICZ, Marek: Preconcentration and decomposition of perfluorinated carboxylic acids on an activated charcoal cartridge with sodium biphenyl reagent and its determination at  $\mu\text{g L}^{-1}$  level on the basis of flow injection-fluorimetric detection of fluoride ion. In: *Talanta* 74 (2008), Nr. 5, S. 1224–1230. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.08.026>. – DOI 10.1016/j.talanta.2007.08.026

- [86] MUSIJOWSKI, Jacek ; SZOSTEK, Bogdan ; KOC, Mariusz ; TROJANOWICZ, Marek: Determination of fluoride as fluorosilane derivative using reversed-phase HPLC with UV detection for determination of total organic fluorine. In: *Journal of Separation Science* 33 (2010), Nr. 17-18, S. 2636–2644. <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201000179>. – DOI 10.1002/jssc.201000179. – ISSN 16159306
- [87] ROLLINGER, Daniela ; KRATZ, Karl-Ludwig: Determination of organic fluorine in aqueous samples with neutron activation analysis in comparison with the DIN method. In: *Fresenius J Anal Chem* (1996), S. 892–894
- [88] LANGE, Frank T. ; WAGNER, Andrea ; RAUE, Brigitte ; DVGW-TECHNOLOGIEZENTRUM WASSER (TZW) KARLSRUHE (Hrsg.): *Entwicklung eines Analyseverfahrens zur summarischen Erfassung poly- und perfluororganischer Verbindungen (PFC) im Abwasser*. Mai 2012
- [89] MIYAKE, Yuichi ; YAMASHITA, Nobuyoshi ; SO, Man K. ; ROSTKOWSKI, Pawel ; TANIYASU, Sachi ; LAM, Paul K. ; KANNAN, Kurunthachalam: Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. In: *Journal of Chromatography A* 1154 (2007), Nr. 1-2, S. 214–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.084>. – DOI 10.1016/j.chroma.2007.03.084. – ISSN 00219673
- [90] MIYAKE, Y. ; SO, M. K. ; ROSTKOWSKI, Pawel ; TANIYASU, Sachi ; LAM, P.K.S ; KANNAN, Kurunthachalam ; YAMASHITA, N.: A method for determination of trace level of total organic fluorine and organic fluorine in biota, water and sediment using combustion ion chromatography for fluorine. In: *Organohalogen compounds* 69 (2007), S. 1178–1181
- [91] LOI, Eva I. H. ; YEUNG, Leo W. Y. ; TANIYASU, Sachi ; LAM, Paul K. S. ; KANNAN, Kurunthachalam ; YAMASHITA, Nobuyoshi: Trophic Magnification of Poly- and Perfluorinated Compounds in a Subtropical Food Web. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 13, S. 5506–5513. <http://dx.doi.org/10.1021/es200432n>. – DOI 10.1021/es200432n. – ISSN 0013–936X
- [92] TANIYASU, Sachi ; SENTHILKUMAR, Kurunthachalam ; YAMAZAKI, Eriko ; YEUNG, Leo W. Y. ; GURUGE, Keerthi S. ; KANNAN, Kurunthachalam ; YAMASHITA, Nobuyoshi: Perfluoroalkyl Substances in the Blood of Wild Rats and Mice from 47 Prefectures in Japan: Use of Samples from Nationwide Specimen Bank. In: *Archives*

- of Environmental Contamination and Toxicology* 65 (2013), Nr. 1, S. 149–170. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-013-9878-4>. – DOI 10.1007/s00244-013-9878-4. – ISSN 0090-4341
- [93] YEUNG, L.W.Y ; MIYAKE, Y. ; WANG, Y. ; TANIYASU, S. ; YAMASHITA, N. ; LAM, P.K.S: Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) and finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China. In: *Environmental Pollution* 157 (2009), Nr. 1, S. 17–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.08.005>. – DOI 10.1016/j.envpol.2008.08.005. – ISSN 02697491
- [94] YEUNG, Leo W. Y. ; MABURY, Scott A.: Are humans exposed to increasing amounts of unidentified organofluorine? In: *Environmental Chemistry* 13 (2016), Nr. 1, 102. <http://dx.doi.org/10.1071/en15041>. – DOI 10.1071/en15041. – ISSN 1448-2517
- [95] EPTON, S. R.: A new method for the rapid titrimetric analysis of sodium alkyl sulphates and related compounds. In: *Transactions of the Faraday Society* 44 (1948), 226. <http://dx.doi.org/10.1039/tf9484400226>. – DOI 10.1039/tf9484400226. – ISSN 0014-7672
- [96] NORMUNG, Deutsches I.: *Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Stoffen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS*. Januar 1994
- [97] LANGE, F.T: *Internationaler Stand der PFC-Analysentechnik und der Qualitätssicherung im Bereich Wasser, Boden und Klärschlamm*. München, 24.05.2011 (PFC-Fachtagung)
- [98] TSWETT, M.: Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. In: *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft* 24 (1906), Juli, Nr. 6, S. 316–323
- [99] OTTO, Matthias: *Analytische Chemie*. Weinheim, Bergstr : Wiley-VCH, 2011. – ISBN 9783527328819
- [100] SKOOG, Douglas: *Instrumentelle Analytik : Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Berlin u.a : Springer, 2013. – ISBN 9783642381690
- [101] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 1997. – ISBN 3527294813
- [102] LIANG, Jiaman ; DENG, Xiaoyan ; TAN, Kejun: An eosin Y-based “turn-on” fluorescent sensor for detection of perfluorooctane sulfonate. In: *Spectrochimica*

- Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 150 (2015), nov, 772–777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.069>. – DOI 10.1016/j.saa.2015.05.069
- [103] WANG, Yifeng ; ZHU, Haiyan: Detection of PFOS and copper(ii) ions based on complexation induced fluorescence quenching of porphyrin molecules. In: *Analytical Methods* 6 (2014), Nr. 7, S. 2379. <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY41902A>. – DOI 10.1039/C3AY41902A. – ISSN 1759–9660
- [104] ZHANG, Fang ; ZHENG, Yonghong ; LIANG, Jiaman ; LONG, Sha ; CHEN, Xianping ; TAN, Kejun: A simple and highly sensitive assay of perfluorooctanoic acid based on resonance light scattering technique. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 159 (2016), Apr, 7–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.01.010>. – DOI 10.1016/j.saa.2016.01.010. – ISSN 1386–1425
- [105] DOMININGHAUS, Hans: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Berlin etc : Springer, 1998. – ISBN 354062659x
- [106] LECHNER, M. D. ; GEHRKE, Klaus ; NORDMEIER, Eckhard H.: Makromolekulare Chemie. (2014). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-41769-6>. – DOI 10.1007/978-3-642-41769-6. ISBN <http://id.crossref.org/isbn/978-3-642-41769-6>
- [107] KAISER, Wolfgang: *Kunststoffchemie für Ingenieure von der Synthese bis zur Anwendung*. München : Hanser, 2016. – ISBN 9783446446380
- [108] BAUR, Erwin: *Saechtling-Kunststoff-Taschenbuch*. München : Hanser, 2004. – ISBN 3446226702
- [109] KWON, Young-Nam ; SHIH, Kaimin ; TANG, Chuyang ; LECKIE, James O.: Adsorption of perfluorinated compounds on thin-film composite polyamide membranes. In: *Journal of Applied Polymer Science* 124 (2012), Nr. 2, S. 1042–1049. <http://dx.doi.org/10.1002/app.35182>. – DOI 10.1002/app.35182. – ISSN 00218995
- [110] PLUNKETT, Roy J.: *Patent 2,230,654 Tetrafluoroethylene polymers*. Februar 1941
- [111] PURSER, David A.: Recent developments in understanding the toxicity of PTFE thermal decomposition products. In: *Fire and Materials* 16 (1992), apr, Nr. 2, S. 67–75. <http://dx.doi.org/10.1002/fam.810160204>. – DOI 10.1002/fam.810160204
- [112] ALBASEER, Saeed S. ; RAO, R. N. ; SWAMY, Y. V. ; MUKKANTI, K.: Evaluation of polytetrafluoroethylene as a novel selective adsorbent for solid phase extraction

- followed by RP-HPLC determination of synthetic pyrethroids from surface waters. In: *Analytical Methods* 6 (2014), Nr. 6, S. 1818. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ay41866a>. – DOI 10.1039/c3ay41866a. – ISSN 1759–9660
- [113] ANTHEMIDIS, A.: On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. In: *Talanta* 54 (2001), Nr. 5, S. 935–942. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00362-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00362-9). – DOI 10.1016/S0039-9140(01)00362-9
- [114] WANG, Jianhua ; HANSEN, Elo H.: Coupling sequential injection on-line preconcentration using a PTFE beads packed column to direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002), Nr. 10, S. 1278–1283. <http://dx.doi.org/10.1039/B206387E>. – DOI 10.1039/B206387E. – ISSN 02679477
- [115] GLAZE, William H. ; KANG, Joon-Wun ; CHAPIN, Douglas H.: The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. In: *Ozone: Science & Engineering* 9 (1987), Sep, Nr. 4, 335–352. <http://dx.doi.org/10.1080/01919518708552148>. – DOI 10.1080/01919518708552148. – ISSN 1547–6545
- [116] ANDREOZZI, R: Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. In: *Water Research* 34 (2000), Feb, Nr. 2, 620–628. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(99\)00169-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(99)00169-4). – DOI 10.1016/s0043-1354(99)00169-4. – ISSN 0043–1354
- [117] PARSONS, Simon: *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. London : IWA, 2004. – ISBN 1843390175
- [118] CHONG, Meng N. ; JIN, Bo ; CHOW, Christopher W. ; SAINT, Chris: Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. In: *Water Research* 44 (2010), May, Nr. 10, 2997–3027. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>. – DOI 10.1016/j.watres.2010.02.039. – ISSN 0043–1354
- [119] COMNINELLIS, Christos ; KAPALKA, Agnieszka ; MALATO, Sixto ; PARSONS, Simon A. ; POULIOS, Ioannis ; MANTZAVINOS, Dionissios: Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83 (2008), Nr. 6, 769–776. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1873>. – DOI 10.1002/jctb.1873. – ISSN 1097–4660

- [120] FENTON, H. J. H.: LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. In: *J. Chem. Soc., Trans.* 65 (1894), 899-910. <http://dx.doi.org/10.1039/CT8946500899> – DOI 10.1039/CT8946500899
- [121] PIGNATELLO, Joseph J. ; OLIVEROS, Esther ; MACKAY, Allison: Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006), Jan, Nr. 1, 1–84. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>. – DOI 10.1080/10643380500326564. – ISSN 1547–6537
- [122] VECITIS, Chad D. ; PARK, Hyunwoong ; CHENG, Jie ; MADER, Brian T. ; HOFFMANN, Michael R.: Treatment technologies for aqueous perfluorooctane-sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). In: *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 3 (2009), Nr. 2, S. 129–151. <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-009-0022-7>. – DOI 10.1007/s11783-009-0022-7. – ISSN 1673–7415
- [123] HORI, Hisao ; NAGAOKA, Yumiko ; MURAYAMA, Misako ; KUTSUNA, Shuzo: Efficient Decomposition of Perfluorocarboxylic Acids and Alternative Fluorochemical Surfactants in Hot Water. In: *Environmental Science & Technology* 42 (2008), Nr. 19, S. 7438–7443. <http://dx.doi.org/10.1021/es800832p>. – DOI 10.1021/es800832p. – ISSN 0013–936X
- [124] SCHRÖDER, Horst F. ; MEESTERS, Roland J.: Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection–mass spectrometry, liquid chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–multiple stage mass spectrometry. In: *Journal of Chromatography A* 1082 (2005), Nr. 1, S. 110–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.070>. – DOI 10.1016/j.chroma.2005.02.070. – ISSN 00219673
- [125] HOUTZ, Erika F. ; SEDLAK, David L.: Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 17, S. 9342–9349. <http://dx.doi.org/10.1021/es302274g>. – DOI 10.1021/es302274g. – ISSN 0013–936X
- [126] YANG, Xiaoling ; HUANG, Jun ; ZHANG, Kunlun ; YU, Gang ; DENG, Shubo ; WANG, Bin: Stability of 6:2 fluorotelomer sulfonate in advanced oxidation processes: degradation kinetics and pathway. In: *Environmental Science and*

- Pollution Research* 21 (2014), Nr. 6, S. 4634–4642. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2389-z>. – DOI 10.1007/s11356-013-2389-z. – ISSN 0944-1344
- [127] YAMASHITA, Nobuyoshi ; KANNAN, Kurunthachalam ; TANIYASU, Sachi ; HORII, Yuichi ; PETRICK, Gert ; GAMO, Toshitaka: A global survey of perfluorinated acids in oceans. In: *Marine Pollution Bulletin* 51 (2005), Jan, Nr. 8-12, 658–668. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.026>. – DOI 10.1016/j.marpolbul.2005.04.026. – ISSN 0025-326X
- [128] OSTLE, A. G. ; HOLT, J. G.: Nile blue A as a fluorescent stain for poly-beta-hydroxybutyrate. In: *Applied and Environmental Microbiology* 44 (1982), Juli, Nr. 1, S. 238–241
- [129] LIN, C. W. ; SHULOK, J. R. ; KIRLEY, S. D. ; CINCOTTA, L. ; FOLEY, J. W.: Lysosomal localization and mechanism of uptake of Nile blue photosensitizers in tumor cells. In: *Cancer Res.* 51 (1991), May, Nr. 10, S. 2710–2719
- [130] SABNIS, R. W.: *Handbook of biological dyes and stains synthesis and industrial applications*. Hoboken, NJ : Wiley-Blackwell, 2010. – ISBN 978-0-470-40753-0
- [131] DEPOOT, K.J.M.: *Liquid treatment composition*. <http://www.google.com/patents/W02008114226A1?cl=en>. Version: September 25 2008. – WO Patent App. PCT/IB2008/051,052
- [132] SÖKMEN, M ; ÖZKAN, A: Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002), Feb, Nr. 1, 77–81. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(01\)00627-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(01)00627-x). – DOI 10.1016/s1010-6030(01)00627-x. – ISSN 1010-6030
- [133] KELLET, H.: The Dyeing of Acrylic Fibres. In: *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 84 (2008), Oct, Nr. 5, 257–261. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.1968.tb02822.x>. – DOI 10.1111/j.1478-4408.1968.tb02822.x. – ISSN 0037-9859
- [134] EIZIG, Zehavit ; MAJOR, Dan T. ; KASDAN, Harvey L. ; AFRIMZON, Elena ; ZURGIL, Naomi ; SOBOLEV, Maria ; DEUTSCH, Mordechai: Analysis of the Spectroscopic Aspects of Cationic Dye Basic Orange 21. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 119 (2015), Sep, Nr. 38, 9794–9804. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b07339>. – DOI 10.1021/acs.jpca.5b07339. – ISSN 1520-5215

- [135] IARC ; ORGANIZATION, World H. (Hrsg.): *Some Aromatic Amines and Related Nitro Compounds – Hair Dyes, Colouring Agents and Miscellaneous Industrial Chemicals*. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man, 1978
- [136] GESTIS STOFFDATENBANK: *Methyl-tert-butylether*. online, Juni 2016
- [137] GESTIS STOFFDATENBANK: *Diisopropylether*. online, Juni 2016
- [138] DEAN, John: *Lange's handbook of chemistry*. New York : McGraw-Hill, 1999. – ISBN 0-07-016384-7