

# Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik

Vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)  
der Bergischen Universität Wuppertal  
genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde  
- Doktor der Naturwissenschaften -  
(Dr. rer. nat.)



Vorgelegt von

**Matthias Albers**

(Dipl.-Chem.)

aus Mönchengladbach

Wuppertal, Februar 2011

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20110421-132523-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn:nbn:de:hbz:468-20110421-132523-1>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit  
von März 2008 bis Februar 2011  
auf Anregung von

**Herrn Prof. Dr. Siegmar Gäb,**

**Herrn Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski**

**und**

**Herrn Prof. Dr. Oliver J. Schmitz**

im Arbeitskreis Analytische Chemie  
der Bergischen Universität Wuppertal.

Mein großer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), die diese  
Arbeit finanziell gefördert hat.

*gefördert durch das Stipendienprogramm  
der Deutschen Bundesstiftung Umwelt*



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)



Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig im Arbeitskreis Analytische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegmur Gäb und Herrn Prof. Dr. Oliver J. Schmitz durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Wuppertal, Februar 2011

---

Matthias Albers



## Danksagung

Mein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Siegmur Gäb und Herrn Prof. Dr. Oliver J. Schmitz für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung sowie die Unterstützung in Form von Diskussionen und Ratschlägen.

Bei Herrn Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski bedanke ich mich sehr für die enge Zusammenarbeit im Projekt GALVAREC, sowie die weitergehende fachliche Betreuung und viele Anregungen im Verlauf der Arbeit.

Mein herzlicher Dank gilt zudem der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), deren finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglicht hat und deren Stipendiatenseminare in vielerlei Hinsicht bereichernde Erfahrungen waren.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Marc Constapel für die intensive Betreuung dieser Arbeit und die vielen kritischen und interessanten Diskussionen die wir führen konnten.

Bei Frau Dr. Jutta Hildenbrand bedanke ich mich für die Herstellung vieler Kontakte und den Blickwinkel über das Gebiet der Chemie hinaus.

Bei Herrn Detlef Bingen und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die offene und vertrauensvolle Zusammenarbeit sowie die Möglichkeit, direkte und ausführliche Einblicke in den galvanischen Prozess zu gewinnen.

Bei Herrn Andreas Schütte und Frau Selvedina Usanovic von der HSO GmbH bedanke ich mich für ihr Engagement bei der Bereitstellung von Materialien und der Durchführung der Technikumsversuche.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Walter Turner für seine Hilfe bei Übersetzungen ins Englische und seine stetige Diskussionsbereitschaft zu vielen Themen.

Herrn Bernd Wallmichrath danke ich für die stets fröhliche und geduldige Hilfestellung in Fragen der EDV.

Ein weiterer Dank gilt Frau Sabrina Laun und Frau Ilka Lehmann, die durch ihre fröhliche, engagierte und geduldige Mitarbeit im Labor einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Ebenso danke ich Frau Carina Heydemann, Herrn Lukas Hyzak und Frau Miriam Leermann für die sehr gute Zusammenarbeit und ihre Beiträge zu dieser Arbeit in Form von Abschlussarbeiten und Forschungspraktika.

Bei Herrn Nils Wienand bedanke ich mich für die vielen interessanten Diskussionen und seine Hilfestellungen bei der Arbeit mit der ICP-OES.

Bei der Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal mit Herrn Axel Brakelmann und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die schnelle und engagierte Hilfe bei der Konstruktion vieler Hilfsmittel.

Bei Herrn Dr. Stefan Neumann von der Lanxess Deutschland GmbH bedanke ich mich für viele Anregungen zur Arbeit mit Adsorbentien und Ionentauschern sowie die Bereitstellung von Materialien.

Ich danke allen Kolleginnen und Kollegen der Analytischen Chemie für die tolle Arbeitsatmosphäre, Gespräche und Hilfestellungen im Laufe der Jahre.

Schlussendlich danke ich meinen Eltern, deren Unterstützung in vielen Bereichen für mich von unschätzbarem Wert ist.

*Meinen Eltern*



# Inhaltsverzeichnis

## Abstract

1	Einleitung .....	1
1.1	Galvanische Verchromung .....	1
1.2	Perfluorierte und polyfluorierte Tenside (PFT) .....	4
1.2.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von PFT .....	5
1.2.2	Herstellungsverfahren .....	7
1.2.3	Produktion, Bestand und Einsatzgebiete von PFT .....	8
1.2.3.1	Einsatz von PFT in der Galvanik .....	10
1.2.4	PFT in der Biosphäre.....	10
1.2.5	Eliminierungsverfahren für PFT .....	12
1.2.5.1	Abbau von perfluorierten Carbonsäuren mit Peroxodisulfat .....	15
1.2.6	Analytik von PFT .....	17
1.3	Flüssigchromatographie .....	19
1.4	Massenspektrometrie und LC-MS-Kopplung .....	21
1.4.1	Ionenquellen .....	21
1.4.1.1	Elektrosprayionisation (ESI) .....	22
1.4.2	Massenanalysatoren .....	24
1.4.2.1	Quadrupol.....	24
1.4.2.2	Time-of-Flight (TOF).....	25
1.4.2.3	Tandem-Massenspektrometrie .....	26
1.5	Photometrie .....	27
1.6	Fluoridselektive Elektrode .....	27
1.7	Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) .....	28
2	Aufgabenstellung .....	29
3	Ergebnisse und Diskussion.....	30
3.1	Analytische Methoden.....	30
3.1.1	Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie .....	31
3.1.2	Bestimmung von Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze .....	34
3.1.3	Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	39
3.1.3.1	Gehaltsbestimmung mit internem Standard .....	44
3.2	PFT-Elimination aus dem Teilstrom eines galvanischen Betriebs.....	45
3.2.1	Voruntersuchungen .....	47

3.2.1.1	Prozessanalyse.....	47
3.2.1.2	Bestimmung von Chrom(III) neben Chrom(VI) .....	51
3.2.1.3	Bestimmung der PFT-Gehalte technischer PFT-Formulierungen .....	53
3.2.1.4	Titration von 6:2 Fluortelomersulfonsäure .....	54
3.2.2	Adsorption von PFT .....	55
3.2.2.1	Kinetische Betrachtung der kontinuierlichen Badreinigung .....	56
3.2.2.2	Adsorptionsisothermen.....	69
3.2.2.3	Technikumsversuche.....	78
3.2.3	Reinigungsstrategie .....	82
3.3	Recycling von PFT nach Adsorption .....	83
3.3.1	Elution von PFT .....	84
3.3.2	Extraktion von PFT .....	88
3.4	Oxidativer Abbau von 6:2 Fluortelomersulfonat .....	92
3.4.1	Fluoridbilanz des oxidativen Abbaus von 6:2 Fluortelomersulfonat.....	92
3.4.2	Identifizierung der Abbauprodukte mittels HPLC-QTOF-MS .....	95
3.4.3	Verhalten von 6:2 Fluortelomersulfonat bei der Elektrolyse.....	99
4	Zusammenfassung.....	103
5	Experimenteller Teil.....	105
5.1	Geräte und Einstellungen .....	105
5.1.1	HPLC-QTOF-MS.....	105
5.1.2	HPLC-triple-Quadrupol-MS .....	106
5.1.3	Säulenofen für HPLC-triple-Quadrupol-MS.....	107
5.1.4	Verdampfen von Ethylacetat im Stickstoffstrom.....	108
5.1.5	Durchmischung der Proben.....	108
5.1.6	Versuchsreaktor zur kontinuierlichen Badreinigung.....	109
5.1.7	Elektrolyse-Reaktor.....	110
5.1.8	ICP-OES.....	111
5.1.9	Weitere Geräte.....	111
5.2	Methoden.....	113
5.2.1	Probenvorbereitung der PFT-Messungen.....	113
5.2.2	Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) .....	113
5.2.3	Aufnahme von Adsorptionsisothermen.....	114
5.2.4	Bestimmung von Chrom mittels ICP-OES .....	114
5.2.5	Bestimmung von Fluorid.....	115

5.2.6	Probenvorbereitung zur Bestimmung der Abbauprodukte von 6:2 FTS.....	115
5.3	Chemikalienliste.....	116
6	Anhang.....	118
6.1	Ergänzende Abbildungen und Tabellen.....	118
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	122
6.3	Tabellenverzeichnis.....	127
7	Literaturverzeichnis.....	130

## Abstract

Perfluorinated tensides are of environmental concern because of their high stability, their potential for bioaccumulation and their toxicological characteristics. In some industrial applications, however, e.g. the electroplating industry, there is still no proper substitute for these substances. In electroplating processes, perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) is by far the most commonly used perfluorinated surfactant. PFOS as a technical product usually contains small amounts of perfluorobutanesulfonic acid (PFBS). An alternative to the perfluorinated surfactants that has been applied successfully in certain electroplating processes is polyfluorinated 6:2 fluorotelomersulfonate (6:2 FTS).

For the determination of PFOS, PFBS and 6:2 FTS in electroplating processes, a sensitive and selective analytical procedure was developed. The tensides are separated from the chromate matrix by a liquid-liquid extraction combined with an ion-pairing reagent and analysed by LC-MS. This method shows a good reproducibility and high recoveries in the range of 82-118 %.

A central goal of this work was the separation of PFOS and 6:2 FTS from the process waters of an electroplating process. This was achieved by studying the adsorption of these surfactants on ion-exchange resins and activated carbon. The experiments showed that PFOS and 6:2 FTS are better adsorbed on ionic sites than on non-polar ones, with both the ion-exchanger and the activated carbon. To determine the influence of the chromate-containing matrix, adsorption experiments were conducted at different chromate levels. As suspected, the adsorption efficiency decreased at high chromate concentrations. This effect of chromate was stronger for PFBS and 6:2 FTS than for PFOS.

Continuous cleaning of a process water was simulated on a laboratory scale under various conditions. The results of this experiment showed that both the ion-exchanger and the activated carbon can effectively adsorb very low levels of PFOS, PFBS and 6:2 FTS. In a comparison of the adsorption isotherms, the ion-exchanger has a superior capacity and adsorption efficiency to the activated carbon. This is particularly true for PFOS that was adsorbed from a highly concentrated chromate solution (4.0 g/l CrO<sub>3</sub>) in a pilot plant (95 % efficiency on an ion-exchanger). The high affinity of the anion-exchanger for PFOS makes it better suited for a cleaning procedure by adsorption from electroplating processes. Some branches of the electroplating industry cannot substitute PFOS. The application of this surfactant would be possible, however, if the effluent to the waste-water stream could be reduced to a minimum by a clean-up procedure. A problem for the clean-up of the process-

waters, on the other hand, is the presence of PFBS in technical PFOS products. PFBS is barely adsorbed by the ion-exchangers and can still enter the waste-water. The clean-up procedure described can only be reasonable when PFOS is applied in the process in pure form.

For the further treatment of the ion-exchangers after they are loaded with fluorinated surfactants, there are generally two possibilities. The first involves a high-temperature burning of these materials that completely decomposes both the resin and the surfactants. Another way is to recycle the surfactants and reuse them in the electroplating process. The elution of these tensides with common water-based systems, however, is not efficient. Because of this, other methods for the recycling of the surfactants were investigated. Both the elution with ammoniacal methanol and the extraction with ethyl acetate and tetrabutylammonium bromide are simple and yet effective ways to recycle the adsorbed fluorinated surfactants.

Although perfluorinated sulfonic acids can only be decomposed by a complex and costly high-temperature incineration, perfluorinated carboxylic acids can be decomposed by chemical oxidation. In this work, the oxidation of 6:2 FTS with peroxodisulfate was examined. The products obtained suggest that decomposition takes place by a stepwise degradation of the alkyl chain. This mechanism is very similar to the one suggested by other workers for the decomposition of perfluorinated carboxylic acids. Under electrolytic conditions, similar degradation products of 6:2 FTS could be observed. This suggests that the polyfluorinated tenside is also degraded to smaller fluorinated species during the industrial electroplating process. Because of the high demand for chemicals in the oxidation of 6:2 FTS with peroxodisulfate and the slow reaction of 6:2 FTS under electrolytic conditions, neither method is applicable to the cost-efficient decomposition of this surfactant on a technical scale.



# 1 Einleitung

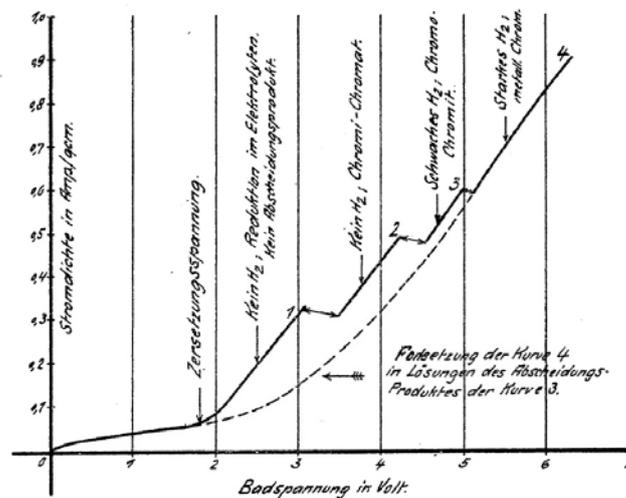
Perfluorierte Tenside werden u.a. in industriellen Anwendungen genutzt, in denen eine hohe chemische und thermische Stabilität der Tenside gefordert wird. Die hohe Stabilität dieser Stoffe führt jedoch zu einem persistenten Verhalten in der Umwelt, ein biologischer Abbau findet nicht statt [1]. Aufgrund dieses Verhaltens ist der Einsatz von PFT, durch Beschluss des europäischen Rates, seit 2006 stark reglementiert [2]. Industrien sind verpflichtet, sofern sie auf den Einsatz nicht vollständig verzichten können, geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um den Eintrag in den Abwasserstrom zu minimieren. Zu den Industrien, die perfluorierte Tenside einsetzen zählt auch die Galvanik, in der PFT in Verchromungsprozessen als Netzmittel und Spritzschutz verwendet werden [3].

## 1.1 Galvanische Verchromung

Als galvanischen Prozess versteht man die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf Oberflächen. Der Begriff geht auf den italienischen Arzt und Naturforscher Luigi Galvani und seine frühen Arbeiten zu elektrochemischen Vorgängen in Muskeln zurück [4]. Die korrekte Interpretation seiner Beobachtungen, als Resultat von Redoxvorgängen zwischen verschiedenen Metallen, ist hingegen Alessandro Volta zuzuschreiben [5]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Begriff Galvanik speziell für die galvanische Verchromung genutzt werden.

Die Verchromung aus Lösungen der Chromsäure geht auf Experimente von Geuther im Jahr 1856 zurück [6]. Geuther konnte zeigen, dass die kathodische Abscheidung von metallischem Chrom auf einem Platindraht durch Elektrolyse einer Chromsäurelösung gelingt. Er folgerte aus der entwickelten Menge von Sauerstoff und Wasserstoff, dass der Sauerstoff nicht allein aus der Zersetzung von Wasser stammen konnte, sondern dass dieser auch aus der Zersetzung der Chromsäure resultiert. Weiterhin folgerte er aus der gefundenen Menge an Wasserstoff, die geringer ausfiel als durch die bloße Elektrolyse von Wasser zu erwarten gewesen wäre, dass ein Teil des Wasserstoffs zur Reduktion der sechswertigen Chromsäure und zur Bildung von elementarem Chrom genutzt wurde. Diesen Ergebnissen widersprach Buff bald darauf, der bei seinen Experimenten zur elektrolytischen Zersetzung der Chromsäure weder die von Geuther beschriebene Chromabscheidung noch einen Überschuss an Sauerstoff feststellen konnte [7]. Ein Patent von Placet und Bonnet aus dem Jahr 1894 beschreibt jedoch die Gewinnung von Chrom durch Abscheidung aus einer

Chromsäurelösung [8]. Placet und Bonnet geben dort zudem an, dass sie die Schattierung des Metalls durch Zugabe von verschiedenen Säuren kontrollieren. Eine von Reese im Jahr 1899 veröffentlichte Arbeit zeigt, dass völlig reine Chromsäure beim Anlegen einer Spannung auch nach mehreren Stunden nicht zersetzt wird. Bei Anwesenheit geringer Spuren von Schwefelsäure oder Sulfaten tritt jedoch eine Reduktion innerhalb weniger Minuten ein [9]. Diese Arbeit deutet auf eine katalytische Wirkung der Schwefelsäure bzw. Sulfate hin, die von Carveth und Curry 1905 weiter untersucht wurde [10]. Die Autoren konnten zeigen, dass die Abscheidung von Chrom sehr wohl auch aus sehr reiner Chromsäurelösung möglich ist, der Zusatz von Fremdsäuren aber die Abscheidung erheblich verbessert. Die scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse von Geuther, Buff, und Reese wurden dem Einsatz unterschiedlich sauberer Chromsäuren und zu geringen Stromdichten an den Elektroden zugeschrieben. Der Einsatz von Fremdsäuren hat sich als essentiell für den Verchromungsprozess im industriellen Maßstab erwiesen [3]. Zum Mechanismus der Abscheidung existieren hingegen verschiedene Vorstellungen [3]. Liebreich beschreibt in einer Patentschrift von 1920 eine Stromdichte-Spannungs-Kurve mit vier Ästen, die er der Bildung verschiedener Chromspezies zuordnet [11] (Abbildung 1).



**Abbildung 1: Stromdichte-Spannungs Kurve nach Liebreich [11].**

Die Beteiligung der drei- und zweiwertigen Chromspezies an der Abscheidung wurde von Sargent aufgegriffen, der bei seinen Experimenten zu dem Schluss kam, dass die Abscheidung des Chroms aus Chromsäurelösungen ebenfalls aus dem dreiwertigen Chrom oder einer niedrigeren Oxidationsstufe erfolgt [12]. Sargent machte zudem auf dem Einfluss des Kathodenfilms aufmerksam, der schon von Geuther, Buff sowie Carveth und Curry

beschrieben wurde [6,7,10,12]. Der im Verlauf der Verchromung gebildete Kathodenfilm wird von Müller als Chrom-Chromat ( $\text{Cr(OH)CrO}_4$ ) beschrieben [13]. Müller leitet aus seinen Versuchen ab, dass dieser Film für Hydrogensulfate durchlässig ist und durch diese aufgelöst wird, was die verbesserte Abscheidung in Gegenwart dieser Salze erklärt. Eine abschließende Erklärung der Vorgänge bei der Verchromung ist jedoch bis heute, trotz vieler Modelle zu diesem Thema, nicht gelungen [3].

Die Verchromung von Werkstücken stellt heute sowohl in den Bereichen Materialschutz als auch Dekoration einen wichtigen Industriezweig dar. Die Abscheidung des elementaren Chroms erfolgt dabei seit Beginn der technischen Nutzung in den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts hauptsächlich aus Lösungen des sechswertigen Chroms [3,14]. Die Abscheidung aus Lösungen von dreiwertigem Chrom sind ebenfalls möglich, jedoch sind die Niederschläge oft von geringerer Qualität als die aus Chromsäurebädern gewonnenen [3,14,15]. In der technischen Anwendung erfolgt die Verchromung meist aus Lösungen der Chromsäure (bis 40%  $\text{CrO}_3$ ), der Additive (z.B. Mineralsäuren oder Katalysatoren auf Fluoridbasis) zudosiert werden [3,16]. Das sechswertige Chrom liegt unter typischen Bedingungen der Verchromung in Form von Mono-, Di- und Polyhydrogenchromaten vor [17]. Die genaue Zusammensetzung des Elektrolyten wird durch die erwünschte Oberflächenqualität und durch die Art der Werkstücke bestimmt. Die Verchromung erfolgt typischerweise bei Spannungen von 6-12 Volt und Stromdichten zwischen 10 und 90  $\text{A/dm}^2$  [3].

Die Abscheidung von Chrom kann auf vielen Metallen und auf einigen Kunststoffen (z.B. Acrylnitril-Butadien-Styrol, ABS) erfolgen. Je nach Art und Beschaffenheit des Materials ist oft das Aufbringen einer Deckschicht unter der eigentlichen Chromschicht nötig. Diese Schichten aus Kupfer und Nickel dienen der Stabilität der Chromschicht und dem Korrosionsschutz [3]. Im Fall der Kunststoffverchromung ermöglichen sie zudem eine bessere Leitfähigkeit der Oberfläche und damit eine gleichmäßigere Chromabscheidung. Speziell bei der Verchromung von Kunststoffen ist zudem noch ein Ätzzvorgang, das sog. Beizen, nötig. Dadurch wird die Oberfläche geöffnet und durch chemische Oxidation mit geladenen Funktionen versehen. Darauf können anschließend stabile Deckschichten abgeschieden werden.

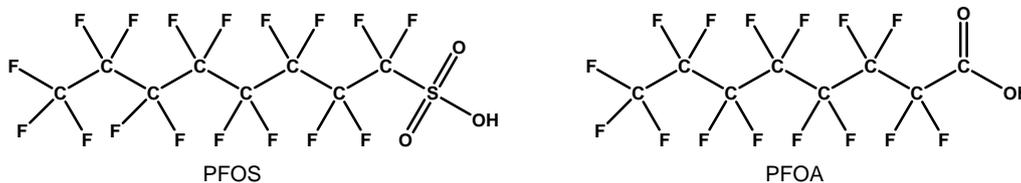
Die Einteilung in Glanzverchromung und Hartverchromung erfolgt hauptsächlich über die Dicke der Chromschichten. In beiden Verfahren richtet sich die benötigte Schichtdicke maßgeblich nach dem späteren Verwendungszweck, speziell der mechanischen und chemischen Beanspruchung der Teile. Die wenige  $\mu\text{m}$  starken Schichten der

Glanzverchromung dienen hauptsächlich dekorativen Zwecken. In der Hartverchromung hingegen werden verschleißfestere Schichten von mehreren hundert  $\mu\text{m}$  abgeschieden [3].

Alle Abscheidungsverfahren laufen mit niedrigen Wirkungsgraden von meist weniger als 30 Prozent ab [3]. Das bedeutet, dass ein Großteil der Energie nicht für die Abscheidung von Chrom genutzt wird, sondern durch die Elektrolyse von Wasser verloren geht. Die daraus resultierende Gasentwicklung ist ein Grund, der zum Einsatz von perfluorierten Tensiden in der Galvanik geführt hat. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 1.2.3.1 genauer betrachtet.

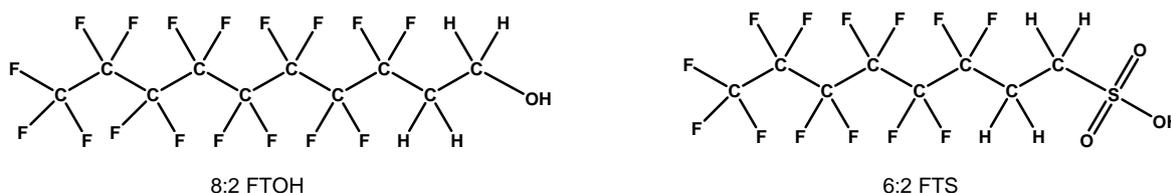
### 1.2 Perfluorierte und polyfluorierte Tenside (PFT)

Der Begriff „perfluorierte Tenside“ bezeichnet eine Stoffgruppe von oberflächenaktiven Substanzen, bei denen die Wasserstoffatome entlang der Alkylkette vollständig durch Fluor substituiert wurden („perfluoriert“). Das problematische Verhalten dieser Stoffe in der Umwelt (vgl. Kapitel 1.2.4) hat dazu geführt, dass diese Stoffe verstärkt in den Blickpunkt der wissenschaftlichen Untersuchung gerückt sind. Zu den kommerziell wichtigsten Perfluortensiden zählen die Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und die Perfluoroctansäure (PFOA) (Abbildung 2).



**Abbildung 2: Strukturformeln der Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) und der Perfluoroctansäure (PFOA).**

Neben den perfluorierten Tensiden werden derzeit auch polyfluorierte Tenside, wie die Fluortelomertenside, in verschiedenen Anwendungen genutzt [18]. Diese Stoffe sind den perfluorierten Tensiden in Eigenschaften und Struktur sehr ähnlich [19]. Zu den Fluortelomertensiden gehört der 8:2 Fluortelomeralkohol (8:2 FTOH) und die 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS) (Abbildung 3). In der Nomenklatur der Fluortelomerverbindungen werden stets das Verhältnis der fluorierten Kohlenstoffatome zu den unfluorierten Kohlenstoffatomen an der Alkylkette, sowie die endständige funktionelle Gruppe angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit werden perfluorierte Tenside und polyfluorierte Tenside gemeinsam unter dem Begriff „PFT“ zusammengefasst.

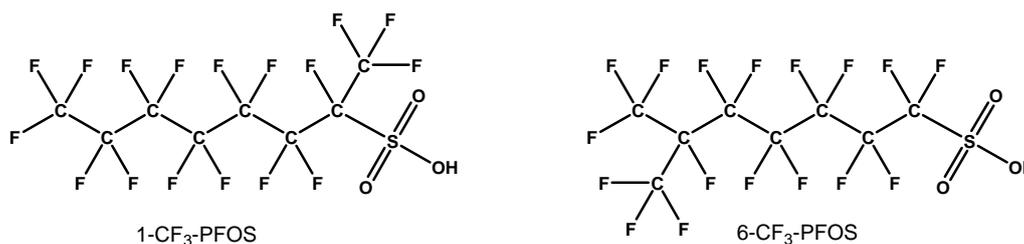


**Abbildung 3: Strukturformeln des 8:2 Fluortelomeralkohols (8:2 FTOH) und der 6:2 Fluortelomer-sulfonsäure (6:2 FTS).**

### 1.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von PFT

Tenside bestehen aus einer polaren und einer unpolaren Gruppe. Der unpolare Teil besteht im Fall der per- und polyfluorierten Tenside typischerweise aus Ketten mit 4-10 Kohlenstoffatomen. Diese Perfluoralkylketten zeigen sowohl hydrophobe als auch oleophobe Eigenschaften [20]. Der polare Teil besteht meist aus geladenen Funktionen, wie Carboxylaten oder Sulfonaten. Diese Funktionen erhöhen durch ihre Ladung die Wasserlöslichkeit der Verbindung. Über die Variation von Kettenlänge und polarer Funktion können die grenzflächenaktiven Eigenschaften der Tenside auf den Einsatzzweck angepasst werden [20].

Das lineare Isomer der Perfluoroctansulfonsäure nimmt nach verschiedenen Modellrechnungen bevorzugt eine helikale Struktur der Kohlenstoffkette, mit F-C-C-F Diederwinkeln entlang der Kohlenstoffkette von  $15,5\text{-}20,0^\circ$  und C-C Bindungswinkeln von etwa  $110^\circ$ , an [21-23]. In dieser Konformation ist der Abstand der negativ polarisierten Fluoratome zueinander maximal. In Perfluortensiden, die durch Elektrofluorierung gewonnen wurden, kommt es durch radikalische Bedingungen zu einer Isomerisierung der Alkylkette [24-27]. Bei Untersuchungen an PFOS zeigte sich, dass bevorzugt monoperfluormethyl-Isomere gebildet werden [28]. Durch *ab initio* Rechnungen konnten die Isomere 1-CF<sub>3</sub>-PFOS und 6-CF<sub>3</sub>-PFOS als stabilste Konformationen identifiziert werden [22] (Abbildung 4).



**Abbildung 4: Strukturformeln von 1-CF<sub>3</sub>-PFOS und 6-CF<sub>3</sub>-PFOS.**

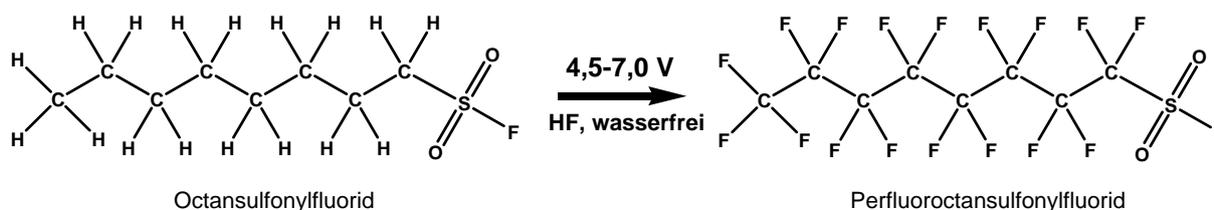
Die hohe Elektronegativität des Fluors bedingt eine Erhöhung der Acidität der Säurefunktion, verglichen mit den unfluorierten Säuren [29-31]. Die genaue Bestimmung der  $pK_S$ -Werte ist jedoch oft problematisch. So wurde für die Perfluorooctansäure ein  $pK_S$ -Wert von 3,8 durch Titration bestimmt ( $pK_S(n\text{-Octansäure}) = 4,81$ ) [32,33]. *Ab initio* Rechnungen ergeben hingegen einen deutlich geringeren  $pK_S$ -Wert von -0,5 [34]. Der Unterschied wird einer Aggregation von PFOA in wässrigen Lösungen zugeschrieben [33]. Für PFOS konnte durch eine experimentelle Bestimmung ein  $pK_S$ -Wert von  $<1$  erhalten werden [33]. Ein errechneter Wert wird mit  $pK_S(\text{PFOS}) = -3,27$  angegeben [35]. Die niedrigen  $pK_S$ -Werte legen nahe, dass diese PFT in Gewässern bevorzugt in der anionischen Form vorliegen, woraus sich eine sehr gute Wasserlöslichkeit, und damit die Möglichkeit zum Transport in Gewässern, ergeben. Durch die Bildung von Salzen wird jedoch die Löslichkeit erniedrigt [36]. Die Löslichkeit von PFOS in der Säureform wird mit 550 mg/l angegeben, das Kaliumsalz hingegen ist mit 25 – 370 mg/l deutlich weniger löslich [36]. Gleichzeitig sinkt der Dampfdruck der Salze gegenüber der Säureform [37]. Auch in Fluortelomerverbindungen kann eine Erhöhung der Acidität durch die Fluorsubstituenten angenommen werden. So kann der elektronegative Effekt einer einzelnen  $\text{CF}_3$ -Gruppe auch über zwei Methylengruppen hinweg zu einer Erhöhung der Acidität von Carbonsäuren führen [38,39]. Eine vollständige Isolation von funktionellen Gruppen wird hingegen erst durch mehr als acht  $\text{CH}_2$ -Gruppen erreicht [40].

Perfluorierte Tenside zeichnen sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus. Diese Stabilität geht auf die Kohlenstoff-Fluor-Bindung zurück, die mit ca. 500 kJ/mol zu den thermodynamisch stabilsten kovalenten Bindungen zählt [20,41,42]. Diese Stabilität trägt dazu bei, dass kein biologischer Abbau dieser Tenside stattfindet [36]. *Ab initio* Rechnungen für PFOS konnten zeigen, dass auch das entlang der Perfluoralkylkette delokalisierte LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) einen Beitrag zu dieser Stabilität leistet, weil dieses für den Angriff elektronenreicher Spezies, z.B. Radikale, kaum verfügbar ist [22]. Die verzweigten Anionen des PFOS hingegen besitzen ein stärker lokalisiertes LUMO, woraus sich eine geringere Stabilität ableitet.

Die geringe Polarisierbarkeit des Fluors führt nur zu schwachen intermolekularen Wechselwirkungen. Daraus resultiert, dass Perfluortenside im Vergleich mit unfluorierten Tensiden eine geringere Oberflächenspannung und damit eine bessere Netzfähigkeit bei geringeren Konzentrationen erreichen [20].

## 1.2.2 Herstellungsverfahren

Perfluorierte Tenside sind synthetische Substanzen ohne ein natürliches Vorkommen. Die Herstellung erfolgt derzeit nach zwei verschiedenen Verfahren, der Elektrofluorierung und der Fluortelomerisierung. Die Elektrofluorierung nach Simons wird seit Mitte des letzten Jahrhunderts zur Herstellung von fluorierten Verbindungen wie PFOS und PFOA eingesetzt [43,44]. Die Edukte werden in wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (HF) gelöst und bei einer Spannung von 4,5-7,0 Volt elektrochemisch fluoriert [20,43]. Die erhaltenen Produkte haben die gleiche Grundstruktur wie die Ausgangsverbindungen, jedoch wurden alle Wasserstoffatome gegen Fluoratome ausgetauscht. Die Herstellung von PFOS geht von Octansulfonylfluorid aus (Abbildung 5). Durch Hydrolyse des erhaltenen Perfluoroctansulfonylfluorids (POSF) wird die Perfluoroctansulfonsäure erhalten.



**Abbildung 5: Elektrofluorierung von Octansulfonylfluorid.**

Neben den gewünschten Substanzen wird durch die chemisch aggressiven Bedingungen dieses Prozesses auch eine Reihe von Nebenprodukten gebildet. Die Gesamtausbeute beträgt 30-45 % [1,20]. Infolge der radikalischen Bedingungen während der Elektrofluorierung werden neben länger- und kürzerkettigen Homologen auch verzweigte Produkte erhalten [24-27]. Bei der Herstellung von PFOS durch Elektrofluorierung beträgt der Anteil von verzweigtem PFOS ca. 30 % der Gesamtmenge, der Rest entfällt auf das lineare Isomer [20,43].

Eine weitere Herstellungsmethode ist die Fluortelomerisierung. Bei diesem Prozess wird die Zielsubstanz schrittweise durch Telomerisierung von Pentafluoräthan mit Tetrafluorethylen aufgebaut [1,19] (Abbildung 6). Pentafluoräthan wird zuvor durch Umsetzung von Tetrafluorethylen mit Iod und Iodpentafluorid erhalten. Die Terminierung dieser Polymerisation erfolgt durch Umsetzung mit Ethylen. Durch dieses Verfahren sind nach Derivatisierung des erhaltenen Perfluoralkylethyljodids Perfluoralkylcarboxylate und Perfluoralkylsulfonate sowie verschiedene Fluortelomerverbindungen zugänglich [1,19]. Die

nach dieser Methode erhaltenen Fluortenside weisen eine geradzahlige Kohlenstoffkette und nur unverzweigte Isomere auf [19].

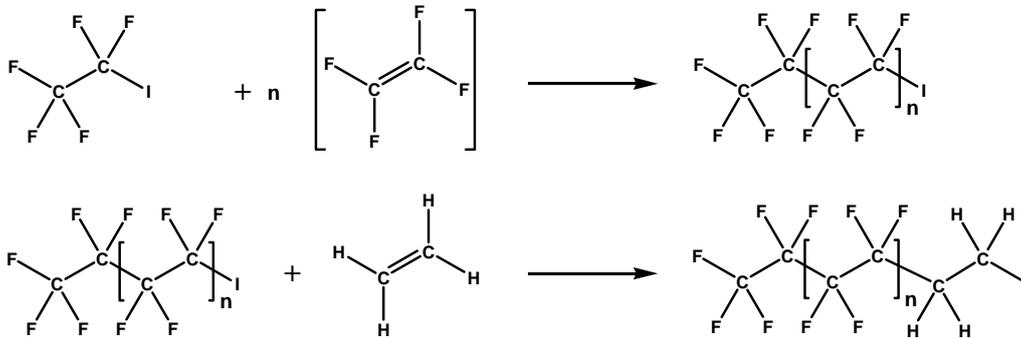


Abbildung 6: Kettenwachstums- und Terminierungsreaktion der Fluortelomerisierung.

### 1.2.3 Produktion, Bestand und Einsatzgebiete von PFT

Die industriellen Anwendungen von per- und polyfluorierten Tensiden sind vielfältig. Der Einsatz erfolgt in Branchen, in denen oberflächenaktive bzw. lipophile Eigenschaften und eine hohe Beständigkeit gefordert werden. Die verfügbaren Zahlen zu Produktion und Einsatz von PFT beruhen zum Großteil auf Schätzungen und sind dem entsprechend vage. Die weltweite Produktion des PFOS-Precursors Perfluoroctansulfonylfluorid (POSF) bis zum Jahr 2002 wird auf eine Menge von 65.000 t [45] bis 96.000 t [46] geschätzt. Laut OECD lag im Jahr 2003 der Verbrauch in der EU lediglich bei <1000 t [18]. Ein Bericht der britischen Umweltbehörde aus dem Jahr 2004 gibt eine genauere Schätzung des jährlichen industriellen Bedarfs in der EU an PFOS-basierten Stoffen mit 12 t an, wovon der Großteil von 10 t in der Verchromung verwendet wird (Tabelle 1). Dieses Verhältnis spiegelt sich auch in einer Studie von Clara et al. wieder, die die Metallindustrie, speziell die Galvanik, als Hauptemittent von PFOS in städtische Kläranlagen identifizieren konnte [47] (vgl. Kapitel 1.2.3.1). Die weltweite Hauptanwendung von PFOS liegt jedoch in der Veredelung von Textilien, um diesen wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften zu verleihen [46,48]. Ein weiteres Einsatzgebiet von PFOS ist die Verwendung in Feuerlöschschäumen. Der Bestand an PFOS-basierten Schaumbildnern in der EU wird auf 122 t geschätzt [49]. Paul et al. bilanzieren die globalen Emissionen von PFOS aus diesen Quellen im Zeitraum von 1970 – 2002 auf 2100 t [46]. Neben den direkten Quellen aus Produktion und dem Einsatz in industriellen Prozessen wird PFOS auch aus diffusen Quellen in die Umwelt eingetragen [46,48]. Zu diesen Quellen zählt die Freisetzung aus Konsumerwaren, wie Bekleidung, Teppichen, Papier und

Verpackungen, durch Gebrauch oder Entsorgung. Der Anteil dieser nicht industriellen Quellen wird auf ca. 85 % der Gesamtemission geschätzt [46,48].

<b>Industrie</b>	<b>Anwendung</b>	<b>Menge (t/Jahr)</b>
Galvanik	Verchromung	10
	Sonstige	0,02-0,03
Photoindustrie	Papier, Filme, Druck	1
Halbleiterindustrie	Fotolacke	0,046
	Poliermittelentferner	0,086
	Antireflex Beschichtungen	0,144
	Entwickler	0,195
Luftfahrt	Hydraulikflüssigkeiten	0,73

**Tabelle 1: Geschätzter Bedarf an PFOS in industriellen Anwendungen in der EU (2004) [49].**

Als Reaktion auf die Beschränkungen zur Verwendung von PFOS befinden sich in vielen industriellen Anwendungen alternative Netzmittel in der Erprobungsphase. Der von der OECD im Jahr 2006 erfasste Rückgang in der Herstellung, dem Import und der Verwendung von PFOS trägt dieser Entwicklung Rechnung [50]. Diese „alternativen Netzmittel“ umfassen sowohl nichtfluorierte als auch teilfluorierte Tenside sowie eine Reihe von Perfluortensiden mit Kohlenstoffketten von weniger als acht C-Atomen [50-52]. Über die Risiken vieler dieser Verbindungen, speziell über ihre Toxizität und das Verhalten in der Umwelt, ist nur wenig bekannt [51,52]. Weil diese Stoffe ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften wie PFOS haben wird jedoch auch eine vergleichbare Wirkung auf Organismen und eine ebenfalls hohe Persistenz vermutet [51,52].

Zur Verwendung von Perfluorcarbonsäuren und Fluortelomeren existieren nur wenige und meist unvollständige Daten [18,53]. Die Hauptanwendung dieser Verbindungen, speziell des Ammoniumsalzes der Perfluorooctansäure (Ammoniumperfluorooctanoat, APFO), liegt in der Produktion von Fluorpolymeren [18,53,54]. Die bislang produzierte Menge von Perfluorcarbonsäuren wird mit 4400-8000 t angegeben [53].

### **1.2.3.1 Einsatz von PFT in der Galvanik**

In der galvanischen Verchromung wird hauptsächlich PFOS als Netzmittel und Spritzschutz verwendet [3,18]. Neben der vollständigen Benetzung der Werkstücke, die eine gleichmäßige Chromabscheidung sicherstellt, leistet es einen wichtigen Beitrag zum Arbeitsschutz. Bedingt durch die niedrige Effizienz der elektrolytischen Chromabscheidung kommt es zu einer Elektrolyse von Wasser. Dabei wird Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten, die aus den Elektrolyten entweichen. Durch das Aufsteigen des Gases werden kleine Tröpfchen des Elektrolyten mitgerissen, so dass chromathaltige Aerosole über dem Elektrolyten entstehen. Aufgrund der ätzenden, toxischen und kanzerogenen Wirkung des Chromats stellen diese Aerosole eine große Gefahr für die Arbeiter in den Betrieben dar. Die Verwendung von mechanischen Abdeckmitteln, wie Kugeln oder Chips, zur Eindämmung der Aerosolbildung hat sich bisher als nicht praktikabel erwiesen [3].

Der Einsatz von Netzmitteln führt während der Verchromung zur Schaumbildung an der Oberfläche des Elektrolyten, die die Bildung von Aerosolen verhindert. Weiterhin soll durch eine stabile Schaumdecke während der Elektrolyse eine Durchmischung von Wasserstoff und Sauerstoff und somit eine Knallgasexplosion verhindert werden. Die von PFOS gebildete Schaumdecke ist metastabil, d.h. sie zerfällt nach beendeter Verchromung schnell. Dadurch werden ein Anhaften des Netzmittels an den Werkstücken und die daraus resultierende Verschleppung in nachfolgende Prozessschritte minimiert. Das aggressive Medium der Verchromung, mit Chromsäurekonzentrationen bis 400 g/l und Spannungen von 6 V, zersetzt die meisten organischen Verbindungen [3]. Perfluorierte Tenside sind jedoch selbst unter diesen Bedingungen stabil und senken die Oberflächenspannung effektiv herab [3,20]. Da insbesondere bei der Hartverchromung derzeit keine adäquaten Ersatzmittel verfügbar sind, ist die Verwendung von PFOS in galvanisierenden Betrieben weiterhin gestattet, sofern Maßnahmen unternommen werden, um die Emissionen zu minimieren [2].

### **1.2.4 PFT in der Biosphäre**

Die globale Verteilung von PFT erfolgt hauptsächlich über Gewässer [45,46,53,55]. Durch Freisetzung aus industriellen Prozessen, Konsumgütern oder dem Einsatz von Löschmitteln gelangen PFT ins Abwasser und ins Grundwasser [56-61]. Im Boden befindliche PFT können von Pflanzen aufgenommen werden, wobei die Aufnahme rate stark von der Art der Pflanze

abhängt [62]. Konventionelle Abwasserbehandlungsverfahren, wie sie in kommunalen Kläranlagen eingesetzt werden, haben sich als ineffektiv beim Rückhalt oder Abbau von PFT erwiesen [63-65]. Ein mikrobieller Abbau von perfluorierten Tensiden wie PFOS findet nicht statt, Fluortelomere können hingegen teilweise mikrobiell umgesetzt werden [66]. Somit gelangen PFT über den Ablauf der Kläranlagen erneut in Oberflächengewässer und ins Trinkwasser. Messungen in Flüssen und Seen in Europa [64,67-69], Amerika [70-74] und Asien [75-77] zeigen typische Konzentrationen im Bereich von mehreren ng/l. Obwohl verschiedene PFT in Sedimenten von Oberflächengewässern nachgewiesen werden konnten [78-83], zeigen Bilanzierungsmodelle, dass nur ein geringer Teil der gesamten PFT-Fracht in Oberflächengewässern sedimentiert [78,80]. Als Konsequenz werden diese Tenside bis in die Ozeane transportiert und können sowohl auf den Meeren [84-86] als auch im gesamten Ökosystem an den Küsten von Europa [87,88], Nord- und Süd-Amerika [89-92], Asien [77,93] sowie den Polarmeeren [94,95] nachgewiesen werden. Als weiterer Verteilungsweg wird zudem der Transport von partikelgebundenen PFT über den Luftweg sowie die Freisetzung aus flüchtigen Vorläuferverbindungen [96-101] wie Fluortelomeralkoholen und Perfluoralkylsulfonamiden diskutiert [102-105]. Dieser Mechanismus ist eine mögliche Erklärung für positive PFT-Messungen in arktischem Schnee [106]. Aufgrund der hohen Stabilität von PFT wird der Transport in ozeanische Tiefengewässer und die dortige Sedimentation als deren Hauptsenke angesehen [53,75]. Diese Senke wird für PFOA auf 0,1-33 t/Jahr geschätzt [53]. Die Konzentrationen von PFT in den Ozeanen liegen im Bereich von pg/l bis ng/l [84-86], eine akut toxische Wirkung auf aquatische Organismen konnte hingegen erst bei Konzentrationen von mehreren mg/l beobachtet werden [107]. Eine chronisch toxische Wirkung durch Bioakkumulation ist jedoch nicht auszuschließen.

Durch die Verteilung in Gewässern können perfluorierte Tenside sowohl in Salzwasser als auch in Süßwasserorganismen, wie Muscheln, Fischen und Krabben nachgewiesen werden [108]. In kleinen Fischen zeigen PFT eine geringe Tendenz zur Bioakkumulation, wobei Perfluoralkylsulfonsäuren stärker akkumulieren als Perfluoralkylcarbonsäuren, wie am Beispiel der Regenbogenforelle gezeigt wurde [109]. In Meeressäugtieren und Vögeln, deren Ernährung auf Fischen und Meeresfrüchten basiert, konnten PFT-Gehalte in Leber, Blutserum und Muskelgewebe von mehreren hundert ppb bis zu mehreren ppm bestimmt werden [110,111]. Die Tendenz zur Bioakkumulation der PFT ist somit sowohl stoffspezifisch als auch stoffwechselabhängig. Infolge der globalen Verteilung werden die PFT auch vom Menschen aufgenommen. Im menschlichen Blutplasma können PFT weltweit in Konzentrationen von mehreren µg/l nachgewiesen werden [112,113], wobei

die Werte seit dem Jahr 2000 zumindest in den USA rückläufig sind [114]. In einer Studie mit ehemaligen Mitarbeitern der 3M Company wurde eine mittlere biologische Halbwertszeit von PFOS von 5 Jahren bestimmt [115]. Im Körper bindet PFOS an Serumproteine und gelangt über den Blutkreislauf in Leber und Galle, wo es akkumuliert [19,116]. Vermutlich wird PFOS als Gallensäure erkannt und im Körper recycelt [19]. Bei Untersuchungen an beruflich exponierten Personen ergab sich jedoch kein einheitliches Bild zur kanzerogenen und toxischen Wirkung beim Menschen [36]. Eine mutagene Wirkung auf Blase und Leber konnte nicht festgestellt werden [117,118], in Ratten führt PFOS hingegen zur Tumorbildung in Leber, Schilddrüse und Brustgewebe [36]. Es wird vorgeschlagen, PFOS und PFOA als „möglicherweise krebserregend für den Menschen“ einzustufen [119]. In Tierversuchen an Ratten wurde ein NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) von 0,1 mg/kg/Tag und ein LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) von 0,4 mg/kg/Tag bestimmt [120,121]. Bei höheren Dosen wurden Lebervergrößerung und erniedrigte Cholesteringehalte im Blut beobachtet. In einer Zweigenerationen-Studie an Ratten konnte zudem eine reproduktionstoxische Wirkung beobachtet werden [119,121]. Der LD<sub>50</sub>-Wert von PFOS wird mit 251 mg/kg angegeben [121].

Perfluorcarbonsäuren zeigen ein deutlicheres kanzerogenes Potential als PFOS [122,123]. Bei einigen Fluortelomersäuren konnte eine höhere akute Toxizität als bei den entsprechenden perfluorierten Carbonsäuren nachgewiesen werden [124]. Zudem gibt es Hinweise auf eine Metabolisierung von Fluortelomeralkoholen zu Perfluoralkylcarbonsäuren [125]. Infolge des persistenten Verhaltens in der Umwelt, der Fähigkeit zur Anreicherung in Organismen und den toxischen Eigenschaften wurden die PFT als PBT-Stoffe (persistent, bioakkumulativ, toxisch) klassifiziert. Diese Einstufung hat dazu geführt, dass der Einsatz von PFT derzeit in vielen Ländern gesetzlich beschränkt wird [2,126].

### **1.2.5 Eliminierungsverfahren für PFT**

Weil es kaum natürliche Senken für PFT gibt, kommt technischen Wasserbehandlungsverfahren zur Eliminierung der PFT-Frachten eine besondere Bedeutung zu. Die Methoden lassen sich in rückhaltende und abbauende Verfahren einteilen [127]. Als Vertreter der rückhaltenden Verfahren konnten Membrantechnologien wie Umkehrosmose und Nanofiltration einen effektiven Rückhalt von PFOS erreichen [128,129]. Techniken zur Vermeidung von Membranfouling, der mikrobiellen Abscheidung organischer Materie, machen diese Technologien jedoch aufwändig in der Handhabung [128]. Die Adsorption von

PFT ist eine weitere Methode, diese zu immobilisieren. Neben der Adsorption auf speziell modifizierten Materialien wie organo-Montmorilloniten [130], fluorierten Rezeptoren auf Amid-Basis [131], modifizierten Magnetit-Nanopartikeln [132] oder molekular geprägten Polymeren [133] richtet sich ein Großteil der Untersuchungen auf die Adsorption an konventionellen Materialien wie Aktivkohle und Anionentauschern [127]. Sowohl gepulverte Aktivkohle (Powdered Activated Carbon, PAC) als auch Aktivkohlegranulat (Granular Activated Carbon, GAC) sind geeignet, verschiedene PFT durch Adsorption zu binden [134,135]. Die Bindung von PFOS an die Aktivkohle ist stärker als die von PFOA, bezüglich des Zusammenhangs zwischen Bindungsstärke und Länge der Alkylkette konnten jedoch keine einheitlichen Daten gewonnen werden [134,136]. Die größere Oberfläche der PAC gegenüber der GAC bedingt eine höhere Beladungskapazität und einen effektiveren Rückhalt [134,137], kann aber in der technischen Umsetzung zu Problemen durch Verstopfung des Materials in Durchflussreaktoren führen [134]. Anionentauscher können als synthetische Materialien mit definierten Spezifikationen, wie Korngröße, Porosität und Austauschfunktion, gefertigt werden [138-140]. Die Bindung von PFT erfolgt hauptsächlich durch ionische Wechselwirkungen an den geladenen Funktionen [138-140], die Beteiligung von unpolaren Wechselwirkungen mit dem Polymergerüst ist jedoch wahrscheinlich [137,141]. Anionentauscher erreichen höhere Adsorptionskapazitäten als Aktivkohlegranulat und sind somit für technische Anwendungen interessant, in denen gepulverte Aktivkohle aufgrund ihrer sehr dichten Packung nicht einsetzbar ist [134,142]. Die Bindung von PFOS und PFBS an Anionentauschern wird als beinahe irreversibel beschrieben [141]. Dies macht eine Regeneration der Materialien aufwändig. Ohne die Möglichkeit einer einfachen Regeneration werden die Standzeiten der Adsorber verkürzt und die Materialien müssen entsorgt werden. Eine unsachgemäße Entsorgung kann jedoch wieder eine diffuse Eintragsquelle in die Umwelt darstellen.

Bei den rückhaltenden Verfahren ist zu beachten, dass die PFT-Frachten in Gewässern und Abwässern zwar reduziert werden können, aber eine sichere Eliminierung der Stoffe nicht möglich ist. Aus diesem Grund kann nur ein Abbau der PFT im Sinne einer vollständigen Mineralisierung das Ziel der Entsorgung sein. Eine Möglichkeit zum Abbau fluorierter organischer Verbindungen ist die Hochtemperaturverbrennung [143,144]. Zur Verbrennung perfluorierter Verbindungen werden Temperaturen von weit mehr als 1000 K benötigt [42]. Die Hochtemperaturverbrennung ist zudem nicht zur Behandlung von verdünnten wässrigen Lösungen geeignet, da diese zunächst mit hohem Energieaufwand getrocknet werden müssen. Durch oxidative Behandlung wässriger Proben mit AOP-Methoden (Advanced Oxidation

Processes) wie Ozon, Ozon/UV, Ozon/Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid/Eisen(II) (Fenton's Reagenz) konnte kein Abbau von PFOS beobachtet werden [145]. Weitere Behandlungsverfahren wie die elektrochemische Zersetzung an Bor-dotierten Diamantelektroden [146,147], die Photolyse in alkalischem Isopropanol [148] oder reduktive Methoden mit Vitamin B<sub>12</sub> und Ti(III)-citrat [149] bzw. durch Elektronentransfer aus der UV-Photolyse von Iod [150] konnten hingegen einen teilweisen Abbau von PFOS erzielen. Unvollständige Fluoridbilanzen und ESI-MS-Messungen zeigen jedoch, dass nur eine Abnahme des PFOS-Gehalts und keine vollständige Mineralisierung stattgefunden hat [146,148-150]. Mit der Aquasonolyse hingegen gelingt eine vollständige Mineralisierung von PFOS [151]. Bei der Aquasonolyse werden durch hochfrequente Ultraschallbehandlung mikroskopische Gasblasen erzeugt, die beim Kollabieren kinetische Schockwellen und hohe Temperaturen von mehreren tausend Kelvin erzeugen [152,153]. An der Grenzfläche zwischen Gasblase und umgebender Lösung sind die Temperaturen hoch genug um Radikale zu erzeugen. Tenside reichern sich an dieser Grenzfläche an und können durch Radikale oder direkte Pyrolyse zersetzt werden [151,154,155]. Die Zusammensetzung der behandelten Lösung hat jedoch einen starken Einfluss auf die Effizienz des Abbaus [156].

Der Abbau von Perfluoralkylcarbonsäuren ist neben der Aquasonolyse durch Oxidation mit Peroxodisulfat (vgl. Kapitel 1.2.5.1) oder durch Photolyse mit hohen Effizienzen möglich. Der Abbau mit Peroxodisulfat erfolgt über die Bildung von Sulfatradikalanionen. Die Zersetzung des Peroxodisulfats zur Bildung von Sulfatradikalen, der reaktiven Spezies in dieser Reaktion, kann auf mehreren Wegen erfolgen. So konnte durch thermische Zersetzung bzw. durch elementares Eisen als Katalysator Abbauraten von 70-80 % PFOA erzielt werden [157,158]. Die photochemische [159] oder mikrowelleninduzierte [160] Aktivierung von Peroxodisulfat kann hingegen zu einem vollständigen Abbau von PFOA führen. In allen Abbauversuchen mit Peroxodisulfat konnten kürzerkettige Perfluorcarbonsäuren bzw. Hinweise auf deren Entstehung gefunden werden. Eine Mineralisierung von > 90 % ist jedoch möglich [160]. Die Photolyse von PFOA mit TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator bei 254 nm erreicht einen Abbau von 64-99 %, wobei nur 5-38 % mineralisiert werden [161,162]. Die Verwendung von Eisen(III) und  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Photokatalysatoren zeigen keine Verbesserung der Abbaueffizienz [163,164]. Der Abbau von PFOA mit Meerrettich-Peroxidase ist möglich, führt aber ebenfalls zur Bildung weiterer fluorierter organischer Verbindungen [165].

Sowohl Rückhalt als auch Abbau von perfluorierten Tensiden sind realisierbar. Die eingesetzten Techniken haben jedoch oft einen hohen Bedarf an Energie und Zeit. Die

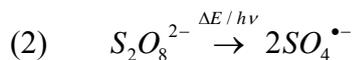
größtechnische Umsetzbarkeit sowie die Wirtschaftlichkeit bei der Behandlung von verdünnten Lösungen muss hingegen für viele Techniken noch gezeigt werden.

### 1.2.5.1 Abbau von perfluorierten Carbonsäuren mit Peroxodisulfat

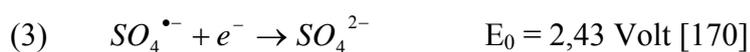
Peroxodisulfat ist ein starkes Oxidationsmittel mit einem Redoxpotential von 2,01 Volt (Gleichung 1) [166]:



Bei Raumtemperatur reagiert Peroxodisulfat jedoch nur langsam [167]. Infolge einer thermischen oder photochemischen (< 320 nm, [168]) Aktivierung kommt es hingegen zu einer homolytischen Bindungsspaltung des Peroxodisulfats und zur Bildung von Sulfatradikalanionen (Gleichung 2) [169].



Das Redoxpotential der Sulfatradikalanionen ist mit 2,43 Volt [170] höher als das von Peroxodisulfat (Gleichung 3).

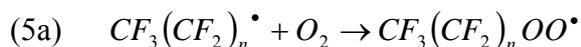


Nach Kutsuna und Hori [171] sowie Lee et al. [160] erfolgt der Abbau von Perfluorcarbonsäuren mit Sulfatradikalanionen unter schrittweisem Abbau der Kohlenstoff-Kette. Im ersten Schritt entsteht ein Perfluoralkylradikal durch Reaktion der Säure mit einem Sulfatradikalanion und anschließender Decarboxylierung.

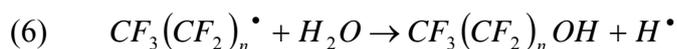


Dieses Perfluoralkylradikal kann mit gelöstem Sauerstoff ein Perfluoralkylperoxid-Radikal bilden (Gleichung 5a), das mit weiteren Perfluoralkylperoxid-Radikalen zu Perfluoralkoxy-

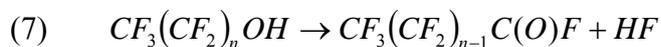
Radikalen abreagiert. Diese werden anschließend mit einer Säure (HA) zum Perfluoralkylalkohol umgesetzt (Gleichungen 5b und 5c) [171].



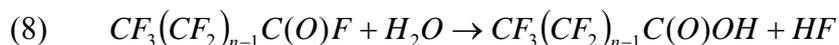
Lee et al. schlagen hingegen eine direkte Reaktion des Perfluoralkylradikals mit Wasser unter Bildung des Perfluoralkylalkohols vor (Gleichung 6, [160]).



Beide Modelle gehen davon aus, dass der Perfluoralkylalkohol nicht stabil ist und unter Abspaltung von HF in das Säurefluorid zerfällt (Gleichung 7).



Das Säurefluorid wird wiederum durch Wasser hydrolysiert. Die entstehende Perfluoralkylcarbonsäure unterscheidet sich um eine  $CF_2$ -Einheit von der Ausgangsverbindung in Gleichung 4 (Gleichung 8).



Die Perfluoralkylcarbonsäure kann das Reaktionsschema erneut durchlaufen, wobei die Perfluoralkylkette durch die Eliminierung von  $CO_2$  (vgl. Gleichung 4) und HF (vgl. Gleichungen 7 und 8) mit jedem Durchlauf jeweils um eine weitere  $CF_2$ -Einheit verkürzt wird.

### 1.2.6 Analytik von PFT

Eine der ersten Methoden zur quantitativen Bestimmung von fluorhaltigen Verbindungen ist die Verbrennungsmethode nach Wickbold [143,144]. Hierbei werden fluororganische Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff verbrannt. Das bei diesem Aufschluss entstehende Fluorid wird in einer Natriumhydroxidlösung aufgefangen und mit Thoriumnitrat tritriert. Eine weitere einfache Methode zur Bestimmung von PFT ist die Bestimmung der anionischen Tenside über eine Zweiphasentitration nach Epton in Gegenwart eines kationischen Farbstoffs wie sie z.B. in der DIN ISO 2271 beschrieben wird. Beide Methoden sind jedoch nicht selektiv für PFT, weil entweder nur der gesamte Fluorgehalt der Probe oder nur der Gesamtgehalt an anionischen Tensiden bestimmt wird. Hingegen stellen HPLC-MS- bzw. GC-MS-Methoden selektive und sensitive Verfahren zur quantitativen PFT-Analytik aus verschiedenen Matrices dar [172]. Das analytische Vorgehen gliedert sich bei diesen Verfahren in drei Teilbereiche: Probenvorbereitung, Trennung und Detektion. Die Probenvorbereitung hat das Ziel, den Analyten so weit wie möglich von der Matrix abzutrennen. Der Zusatz von isotopenmarkierten Standards, wie 1, 2, 3, 4-<sup>13</sup>C-PFOS, schon vor der Probenvorbereitung hilft, Matrixeffekte auszugleichen [172,173].

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion (Liquid-Liquid-Extraction, LLE) sowie die Festphasenextraktion (Solid-Phase-Extraction, SPE) haben sich als geeignete Methoden für die Bestimmung von PFT aus verschiedenen Matrices erwiesen [173]. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion beruht auf der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen. In der Literatur wird u.a. die Verwendung von Methyl-*tert*-Butylether (MTBE) [174], Diethylether [72], Dichlormethan/Isopropanol [175] und Ethylacetat/Hexan [176] als unpolare organische Phasen zur Extraktion von fluorierten und unfluorierten Tensiden beschrieben. Durch den lipophilen Charakter der Alkylkette sind Tenside in organischen Lösungsmitteln besser löslich als in Wasser, sofern eine eventuelle Ladung der polaren Kopfgruppe kompensiert wird. Diese Kompensation kann entweder durch Einstellung des pH-Wertes (z.B. ansäuern bei anionischen Tensiden) oder durch Zugabe eines Ionenpaarreagenzes erfolgen [174-176]. Nach der Extraktion wird die organische Phase eingedampft und in einem für die HPLC-Trennung geeigneten Lösungsmittel aufgenommen [173].

Die Festphasenextraktion kann sowohl direkt [86,177-180] als auch nach vorheriger Flüssig-Extraktion erfolgen [79,181-183]. Die Flüssig-Extraktion mit Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methanol dient dazu, die Tenside aus Proben mit einem hohen Feststoffanteil (z.B. Biota oder Schlämme) herauszulösen. Die SPE kann als zusätzlicher Reinigungsschritt

(clean up) des Extrakts erfolgen. Zur Festphasenextraktion werden unpolare Adsorbentmaterialien (z.B. C18), polar modifizierte Materialien (Waters OASIS HLB) oder schwache Anionentauscher (Weak Anion Exchanger, WAX) eingesetzt, die den Analyten aus der flüssigen Phase zurückhalten sollen [173]. Zur Adsorption von kurzkettigen PFT haben sich die polaren WAX-Adsorber als besonders geeignet erwiesen. Die ionische Wechselwirkung ermöglicht eine Adsorption dieser verhältnismäßig polaren Tenside, die auf unpolaren SPE-Materialien nicht gelingt [173]. Nach der Adsorption erfolgt die Elution der Analyten mit geeigneten Lösungsmitteln. Die Verwendung von Lösungsmitteln mit steigender Elutionskraft ermöglicht zudem die sequentielle Mobilisierung von PFT mit unterschiedlicher Polarität [184]. Bei hohem Probenaufkommen kann die Festphasenextraktion auch automatisiert werden [173,178]. Durch die Verwendung von großen Probenvolumen können bei der SPE hohe Anreicherungsfaktoren erzielt werden [85,86]. Ein Vergleich der LLE mit der SPE als Probenvorbereitung zur Blutuntersuchung ergab, dass beide Methoden vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse liefern [185]. Im Rahmen einer bisher unveröffentlichten Arbeit wurde eine Probenvorbereitung entwickelt, die einen sehr selektiven Nachweis von Perfluoroctansulfonat in Blut durch einen vollständigen oxidativen Abbau der Matrix erlaubt [186]. Zur Analytik von PFT in der Gasphase werden die partikelgebundenen und die gasförmigen Bestandteile der Probe auf verschiedenen Adsorbentmaterialien gebunden und anschließend mit organischen Lösungsmitteln eluiert [173,187,188].

Die chromatographische Trennung der extrahierten Tenside mittels HPLC (vgl. Kapitel 1.3) ermöglicht die parallele Bestimmung von ungeladenen und geladenen PFT [177,189]. Die Trennung erfolgt meist an C8- bzw. C18-Phasen [173]. Die mobile Phase besteht in der Regel aus verschiedenen Anteilen von Methanol/Acetonitril und Wasser. Die Trennung kann durch Zusatz von Ammoniumacetat zum Eluenten verbessert werden [173]. Der gaschromatographischen Trennung sind nur die ungeladenen PFT direkt zugänglich, geladene Tenside wie Perfluoralkylcarbonsäuren lassen sich aufgrund des höheren Siedepunktes nur nach Derivatisierung untersuchen [172]. Bei der Derivatisierung werden die PFT in flüchtigere Verbindungen wie Isopropylester [190], Isobutylester [191], Dialkylsulfonate [192] oder Anilide [193] überführt. Die Gaschromatographie erreicht gegenüber der HPLC bessere Trennleistungen, was gerade bei komplexen Probenzusammensetzungen die aufwändige Derivatisierung rechtfertigt [190,192]. Bei Proben, die sowohl ungeladene als auch geladene Tenside enthalten, können HPLC und GC mit relativ wenig Aufwand als komplementäre Techniken eingesetzt werden [103,194].

Die Massenspektrometrie (vgl Kapitel 1.4) hat sich aufgrund des selektiven Nachweises einzelner PFT als die am weitesten verbreitete Methode zur PFT-Bestimmung etabliert [172,173]. Bei der Analyse mittels HPLC-MS werden die benötigten Analytionen meist durch Elektrosprayionisation (ESI) im negativ-Modus erzeugt. Mit diesem Verfahren wird das der deprotonierten Form der PFT zugehörige  $[M-H]^-$ -Signal beobachtet. Die Ionisation bei der GC-MS-Kopplung erfolgt in der Regel durch Elektronenstoß-Ionisation (Electron Impact Ionisation, EI) oder chemische Ionisation (CI) [172]. Die Detektion kann mit sämtlichen gängigen Massenanalysatoren erfolgen [172,173]. Der Einsatz eines triple-Quadrupol Massenanalysators liefert jedoch einen optimalen Kompromiss aus Selektivität und empfindlicher Detektion [189,195]. Andere Massenanalysatoren wie Quadrupol-Time-of-Flight (QTOF)-Geräte oder Ionenfallen können hingegen vorteilhaft sein, wenn der Scan eines Massenbereiches oder eine Mehrfachfragmentierung von Interesse ist [189,195].

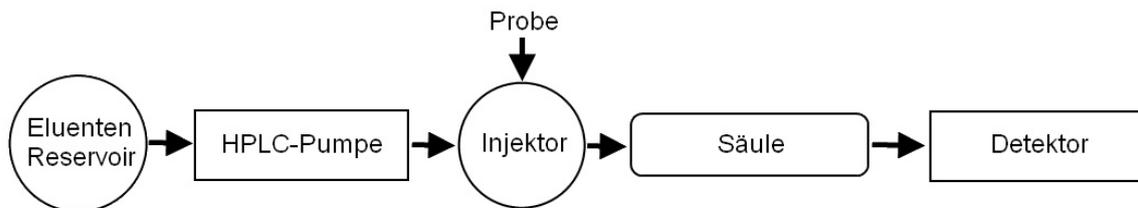
### **1.3 Flüssigchromatographie**

Chromatographische Methoden zur Stofftrennung auf Papier [196,197] oder in gepackten Säulen [198] werden bereits seit der Mitte des 19. Jahrhunderts zu analytischen Zwecken genutzt [199]. Eine Abhandlung über die Prinzipien der Chromatographie wurde jedoch erstmals von dem russischen Botaniker Mikhail Tswett im Jahr 1903 auf einer Tagung der Warschauer Gesellschaft der Naturwissenschaften veröffentlicht [200]. Tswett prägte auch den Begriff „Chromatographie“. Eine signifikante Weiterentwicklung von Tswetts Erkenntnissen stellt die Verteilungschromatographie dar, die 1941 von Martin und Synge entwickelt und angewendet wurde. Aus diesen Erkenntnissen ging die moderne Bodentheorie der Chromatographie hervor [201,202]. Die Arbeit von Martin und Synge wurde 1952 mit einem Nobelpreis für Chemie honoriert.

Unter dem Begriff Flüssigchromatographie werden heute diverse analytische und präparative Trenntechniken zusammengefasst. Die Trennung beruht auf der Verteilung des Analyten zwischen einer flüssigen mobilen Phase (MP) und einer festen oder flüssigen stationären Phase (SP) [203,204]. Die mobile Phase, in die die Analyten injiziert werden, überströmt kontinuierlich die stationäre Phase. Durch unterschiedliche Eigenschaften der Analyten (z.B. Struktur, Polarität) haben diese unterschiedliche Affinitäten zu den stationären und mobilen Phasen. Daraus ergeben sich unterschiedliche Verweilzeiten an der stationären Phase und es kommt zu einer zeitlichen Trennung der Analyten.

Eine der Herausforderungen in der analytischen Chemie besteht in der Trennung komplexer Stoffgemische und dem empfindlichen Nachweis der einzelnen Komponenten. Die Hochleistungsflüssigchromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) lässt sich auf viele analytische Probleme anwenden und hat sich somit zu einer unverzichtbaren Methode entwickelt [205]. Die Anwendbarkeit wird fast ausschließlich durch die Löslichkeit des Analyten in den verwendeten Lösungsmitteln limitiert.

Der schematische Aufbau einer HPLC-Anlage ist in Abbildung 7 dargestellt. Aus dem Eluentenreservoir wird der Eluent durch die Pumpe mit gleichmäßigem Fluss in das System befördert. Der Injektor hat die Aufgabe ein definiertes Probevolumen auf die HPLC-Säule zu geben, ohne dass der kontinuierliche Fluss des Eluenten unterbrochen wird. Auf der Säule findet die Trennung statt und die Analyten gelangen nach Durchlauf durch die Säule in den Detektor.



**Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage.**

Die HPLC setzt dicht gepackte Säulen zur Stofftrennung ein [206]. Das Packungsmaterial besteht in der Regel aus porösen, sphärischen Partikeln mit 3-5  $\mu\text{m}$  Durchmesser [207] oder monolithischen, porösen Füllungen [208], durch die die mobile Phase mit hohem Druck gepumpt wird [209]. Dadurch können im Vergleich mit der klassischen Säulenchromatographie [210,211] mit der HPLC weitaus höhere Trennleistungen bei gleichzeitig verkürzter Analysenzeit erzielt werden. Zur weiteren Effizienzsteigerung können Partikel  $< 2 \mu\text{m}$  eingesetzt werden [212]. Durch die dichtere Packung des Materials ist jedoch der Einsatz spezieller Hochdruckpumpen erforderlich, da bei dieser Technik Drücke von 400 - 1200 bar benötigt werden [213,214].

Die stationären Phasen werden in polare Normalphasen (Normal Phase, NP) und unpolare Umkehrphasen (Reversed Phase, RP) eingeteilt. Die Elution erfolgt in der Regel mit Lösungsmitteln entgegengesetzter Polarität [215]. Neben Normalphasen- und Umkehrphasenchromatographie hat sich neuerdings die HILIC (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography) positioniert, bei der polare stationäre Phasen und wässrige Eluenten

eingesetzt werden [216]. Obwohl eine Vielzahl von Packungsmaterialien kommerziell erhältlich ist, hat sich die C18-Umkehrphase, die durch Umsetzung von Kieselgel mit Oktadecylchlorsilanen erhalten wird [217], in Verbindung mit gängigen Lösungsmittelgemischen wie Methanol/Wasser oder Acetonitril/Wasser als geeignete Kombination für viele Trennprobleme etabliert.

## 1.4 Massenspektrometrie und LC-MS-Kopplung

Die Entwicklung der Massenspektrometrie geht auf Arbeiten von Thomson im Jahre 1897 zurück [218]. Thomson zeigte, dass Elektronen im Vakuum durch elektrische Felder gelenkt werden. Für seine Arbeiten auf diesem Gebiet erhielt er 1906 den Nobelpreis für Physik. Es folgten weitere Arbeiten, in denen er sich mit der Ablenkung von Anodenstrahlen, also positiv geladenen Teilchen, in elektrischen und magnetischen Feldern befasste [219,220]. Die Überlegungen von Thomson hinsichtlich der Anwendung dieser Technik für analytische Zwecke wurden von Aston aufgegriffen, der einen "Massen-Spektrographen" konstruierte [221] und Untersuchungen zu Masse und Isotopenverteilungen von chemischen Elementen durchführte [222,223]. Für diese Untersuchungen erhielt er 1922 den Nobelpreis für Chemie. Im Laufe der Jahre haben sich die Techniken der Massentrennung und Detektion, sowie die Methoden zur Ionenerzeugung ständig weiter entwickelt [224,225]. Der schematische Aufbau eines typischen Massenspektrometers (MS) ist in Abbildung 8 dargestellt.

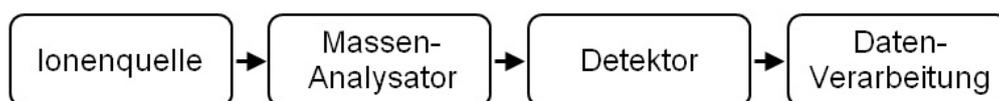
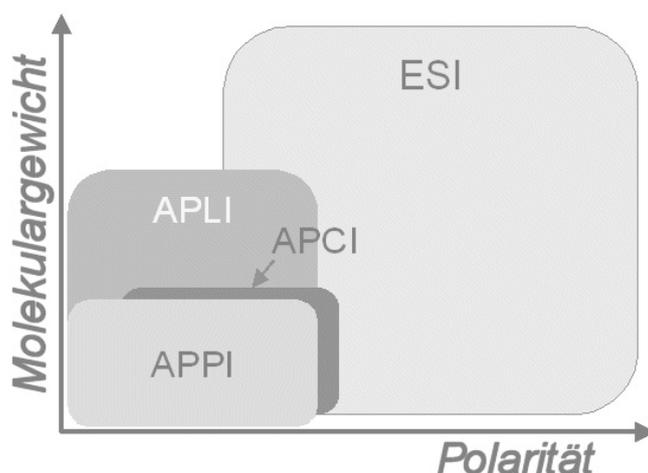


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers

### 1.4.1 Ionenquellen

In der Ionenquelle werden die Analyten ionisiert, ggfs. (z.B. bei der LC/MS-Kopplung) in die Gasphase überführt und ins Vakuum des Massenanalysators überführt [225,226]. Die klassische Ionisationsmethode stellt dabei die Elektronenstoß-Ionisation (Electron Impact Ionisation, EI) dar, bei der der Analyt im Vakuum mit Elektronen von 70 eV Energie (aus einem glühenden Filament) beschossen wird [227]. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist

jedoch durch das benötigte Vakuum zur Ionisation in der praktischen Anwendung auf die GC-MS-Kopplung beschränkt. Über die Jahre hat vor allem das Interesse an der Analyse von flüssigen Proben die Entwicklung von weiteren Ionisationsmethoden vorangetrieben [225,226,228]. Die Herausforderung bei der HPLC-MS-Kopplung besteht in der Eliminierung der mobilen Phase und dem anschließenden selektiven Transfer der ionisierten Analyten in das Hochvakuum des Massenspektrometers [229]. Das Problem der vollständigen Abtrennung des Lösungsmittels vor der Ionisation führte zur Entwicklung der Atmosphärendruck-Ionisationsmethoden (Atmospheric Pressure Ionization, API) [229]. Zu den wichtigsten API-Ionenquellen zählen die „Electrospray-Ionisation“ (ESI) [230], die "Atmospheric Pressure Chemical Ionization" (APCI) [231] und die Photoionisationsmethoden "Atmospheric Pressure Photoionization" (APPI) [232] und "Atmospheric Pressure Laserionization" (APLI) [233]. Insbesondere die Elektrospray-Ionisation hat sich über einen großen Bereich von Molekülmassen und Polaritäten als vielseitige Ionisationsmethode erwiesen (Abbildung 9).



**Abbildung 9: Vergleich der Atmosphärendruck-Ionisationsmethoden hinsichtlich erfassbarem Molekulargewicht des Analyten und benötigter Polarität [234]**

### 1.4.1.1 Elektrosprayionisation (ESI)

Die ESI beruht auf dem Elektrospray-Effekt, der 1917 von Zeleny erstmals ausführlich beschrieben wurde [235]. Die Verwendung von ESI zur Ionisation von Makromolekülen wurde allerdings erst 1968 von Dole beschrieben [236-238]. Für die Entwicklung des ESI-Interfaces zur LC/MS-Kopplung [230,239,240] wurde 2002 der Nobelpreis für Chemie an Fenn verliehen.

Bei der Elektrospray-Ionisation wird das Lösungsmittel mit der Probe durch eine Stahlkapillare geleitet, an der eine Spannung von mehreren kV anliegt. Durch die anliegende Hochspannung werden polare bis mittelpolare Analyten direkt oder später durch Sekundärreaktionen mit geladenen Teilchen ionisiert [241,242]. Infolge der Wanderung der gebildeten Lösungsmittelionen im elektrischen Feld kommt es zur Ausbildung eines Flüssigkeitskegels, dem sog. "Taylor Cone". Die feine Spitze dieses geladenen Kegels wird aufgrund der hohen Ladungsdichte zerstäuben, woraufhin kleine, geladene Tröpfchen in die Gasphase übertreten [243,244]. Dieser Spray-Effekt kann durch einen, die Kapillare umhüllenden, Gasstrom dem sog. Nebulizer-Gas unterstützt werden [245]. Auf diese Weise lassen sich höhere Flussraten der LC (bis 200  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) realisieren.

Nach dem Spray-Prozess liegen die Analyten in den Tropfen gelöst vor. Zur Entstehung der lösungsmittelfreien und gasförmigen Ionen existieren derzeit zwei Modellvorstellungen, das Charge-Residue-Model (CRM) und das Ion-Evaporation-Model (IEM) [246]. Beide Theorien gehen davon aus, dass die geladenen Tröpfchen zunächst durch Verdampfen des Lösungsmittels verkleinert werden. Durch die Verkleinerung erhöht sich die Ladungsdichte in den Tropfen, bis die elektrostatische Abstoßung der Ionen so groß ist, dass die Oberflächenspannung überwunden wird. Dann kommt es zur sog. Coulomb-Explosion bei der die Tropfen in mehrere kleinere, ebenfalls geladene, Tropfen zerfallen. Das Charge-Residue-Model geht nun davon aus, dass sich dieser Prozess von Verdampfen des Lösungsmittels und anschließender Coulomb-Explosion so lange wiederholt, bis nur noch ein geladenes, lösungsmittelfreies Ion zurückbleibt [236,247-249]. Das Ion-Evaporation-Model sagt, dass für ausreichend kleine Tropfen ( $\sim 8$  nm) ein direktes Heraustreten der Ionen aus der Oberfläche des Tropfens möglich ist [250,251].

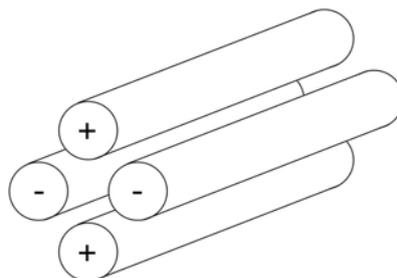
In protischen Lösungsmitteln wie Methanol, Wasser oder Wasser/Acetonitril werden meist die protonierten bzw. deprotonierten Molekül-Ionen  $[\text{M}+\text{nH}]^{\text{n}+}$  bzw.  $[\text{M}-\text{nH}]^{\text{n}-}$  gebildet. Die meisten organischen Moleküle sind einfach geladen. Bei größeren Polymeren bzw. Biopolymeren liegen hingegen häufig Mehrfachladungen vor [252,253]. Das macht ESI besonders für die Analyse von Biopolymeren interessant, da trotz ihrer großen Molekülmassen noch bei kleinen  $m/z$ -Verhältnissen detektiert werden können. Generell ist die ESI zur Analyse von Substanzen mit polaren (sauen/basischen) Funktionen geeignet. Dabei ist sie eine äußerst „weiche“ Ionisationsmethode, bei der kaum Fragmentierung beobachtet wird.

## 1.4.2 Massenanalytoren

Die Trennung der ionisierten Analyten im Massenanalysator erfolgt nach dem Masse zu Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ). Ein Detektor registriert die Ionen, die jedoch nur sehr kleine Ionenströme erzeugen. Daher werden Signalverstärker wie z.B. Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) oder Vielkanalplatten (Microchannelplates, mcp) eingesetzt [254]. Die Datenverarbeitung und Gerätesteuerung geschieht heute computergestützt. Die rasante Entwicklung der letzten Jahre im Bereich der Datenverarbeitung, insbesondere in den Bereichen Speicherplatz, Geschwindigkeit und Übertragungsrate, hat auch die Möglichkeiten der Massenspektrometrie enorm erweitert [255]. Es gibt verschiedene Typen von Massenanalytoren, die alle bestimmte Vor- und Nachteile haben, was bei der Geräteauswahl für ein analytisches Problem berücksichtigt werden muss [256]. Zu den wichtigsten Unterscheidungsmerkmalen gehören der erfassbare Massenbereich, die Empfindlichkeit, die Auflösung, die Scanrate und die Massengenauigkeit. Im Folgenden soll nur auf die Funktionsweise der beiden derzeit gebräuchlichsten Massenanalytoren, den Quadrupol-Massenfilter und den Time-of-Flight Massenanalysator, eingegangen werden.

### 1.4.2.1 Quadrupol

Der Quadrupol-Massenfilter wurde von dem deutschen Physiker Wolfgang Paul entwickelt [257,258]. Ein Quadrupol besteht aus vier parallel angeordneten Stabelektroden, deren Stirnseiten quadratisch angeordnet sind (Abbildung 10). Die jeweils gegenüberliegenden Elektroden sind zusammenschaltet. An diesen Paaren liegt eine Gleichspannung an, die von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert wird. Durch Kombination von Wechselspannung und Gleichspannung können leichte bzw. schwere Ionen in ihrer Bahn abgelenkt werden, so dass nur Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis den Filter passieren können.

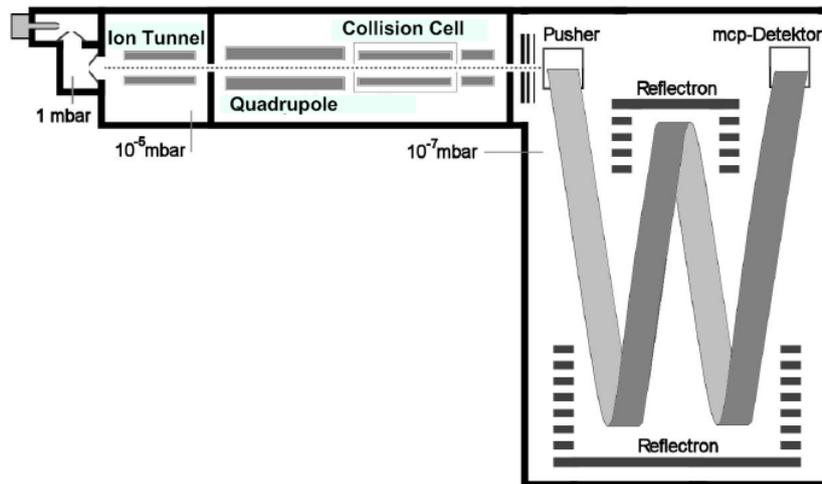


**Abbildung 10: schematische Darstellung der Stabelektroden eines Quadrupol-Massenfilters.**

Die meisten Quadrupolmassenfilter sind auf eine Einheitsauflösung und einen Arbeitsbereich bis zu einem  $m/z$  Verhältnis von 3000 begrenzt. Der große Vorteil der Geräte liegt in ihrer Kompaktheit und ihrer hohen Empfindlichkeit im Single-Ion-Modus (SIM). Nachteilig ist hingegen die geringe Empfindlichkeit im Full-Scan-Modus. Da der Quadrupol als Massenfilter funktioniert, kann zu einem gegebenen Zeitpunkt nur ein bestimmtes  $m/z$ -Verhältnis analysiert werden. Um den gesamten Bereich zu erfassen, muss dieser verhältnismäßig langsam abgetastet werden.

### **1.4.2.2 Time-of-Flight (TOF)**

Das Prinzip des TOF-Massenspektrometers beruht auf der Messung der Zeit, die die Ionen zum Durchfliegen einer Flugzelle benötigen. Die Flugzeit hängt von der Länge der Flugstrecke und der Geschwindigkeit der Ionen ab und lässt Rückschlüsse auf das  $m/z$ -Verhältnis des Ions zu. Die Herausforderung bei der Konstruktion eines TOF-MS besteht in der genauen Messung der Flugzeit, also einer exakten Triggerung des Einlasses und einer exakten Bestimmung des Stop-Signals durch den Detektor. Beide Parameter setzen eine präzise und schnelle Elektronik voraus [255]. Zur Triggerung des Startsignals wird der Ioneneinlass in das Flugrohr gepulst. Eine Elektrode, die plötzlich ein starkes elektrisches Feld aufbaut, das orthogonal zur Strömungsrichtung verläuft, stößt einen Teil des Ionenstrahls in das TOF-Flugrohr [259]. Die Ionen, die in der vorgeschalteten Beschleunigungsstufe die gleiche kinetische Energie erhalten haben, fliegen bei gleichem  $m/z$ -Verhältnis in Form definierter Ionenpakete durch das Flugrohr. Im Flugrohr wird oft ein Reflektron (Ionenspiegel) eingesetzt, das die Ionenpakete fokussiert und die Flugstrecke verlängert [260,261]. Diese Fokussierung hat eine deutliche Steigerung der Massenauflösung zur Folge. Das in dieser Arbeit verwendete QTOF der Firma Micromass kann den Ionenstrahl einmal oder dreimal (Abbildung 11) umlenken. Bei der dreimaligen Fokussierung werden Auflösungen bis 20.000 erreicht, sodass sich in Kombination mit einer Referenzsubstanz Präzisionsmassen (Massengenauigkeit  $< 5$  ppm [262]) bestimmen lassen (vgl Kapitel 3.4.2).



**Abbildung 11: Schematische Darstellung des QTOF-MS mit dreimaliger Umlenkung des Ionenstrahls (W-Modus)**

### 1.4.2.3 Tandem-Massenspektrometrie

Die Kombination von Massenanalysatoren wird als Tandem-Massenspektrometrie bezeichnet [263]. Zu den gängigsten Kombinationen zählen Quadrupol-Time-of-Flight (QTOF)- und triple-Quadrupol (QqQ)-Geräte. Die Tandem-Massenspektrometrie erlaubt, neben der normalen Massenbestimmung auch MS/MS- Experimente, mit denen z.B. die Fragmentierung von ausgewählten Ionen mit einem bestimmten  $m/z$ -Verhältnis herbeigeführt und beobachtet werden kann [264]. Die Fragmentierung erfolgt dabei durch Kollision der Analyt-Ionen mit Argon-Gas in einer Stoßzelle. In beiden Systemen wird dazu zunächst nur das zu fragmentierende Ion im ersten Analysator (Quadrupol) durchgelassen. Die anschließende Fragmentierung in der Stoßzelle kann durch die Beschleunigung des Analyten und den Druck in der Stoßzelle beeinflusst werden. Triple-Quadrupol-Massenanalysatoren werden in der Regel zur Detektion von einem oder mehreren charakteristischen Fragment-Ionen eingesetzt, mit dem Ziel, die Selektivität und Empfindlichkeit der Methode zu erhöhen. Der Einsatz eines QTOF-MS bietet sich hingegen zur Aufnahme von Fragmentspektren an, die bei scannenden Quadrupol-Geräten nur mit geringer Empfindlichkeit messbar sind. Aus diesen Spektren können Informationen über die Struktur des Analyten gewonnen werden. In Kombination mit der Bestimmung von Präzisionsmassen (vgl. Kapitel 1.4.2.2) leistet diese Methode einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen.

## 1.5 Photometrie

In der Photometrie wird eine Probelösung mit monochromatischem Licht im UV-Vis-Bereich durchstrahlt. Der zu bestimmende Analyt muss eine Absorption bei der gewählten Wellenlänge zeigen. Über das gemessene Verhältnis der Intensitäten von eingestrahlt (I<sub>0</sub>) zu heraustretendem Licht (I) wird die Extinktion (E) ermittelt. Diese steht über den Extinktionskoeffizienten (ε) und die Schichtdicke der Probelösung (Durchmesser der Messküvette) (d) im linearen Zusammenhang mit der Konzentration (c) des Analyten (Lambert-Beer'sches Gesetz).

$$(9) \quad E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Die Konzentration einer unbekannt Probe kann nach Kalibrierung mit einem externen Standard und linearer Regression ermittelt werden.

## 1.6 Fluoridselektive Elektrode

Die fluoridselektive Elektrode besteht aus einem LaF<sub>3</sub>-Einkristall, der mit Eu<sup>2+</sup> dotiert ist und einer Fluoridlösung konstanter Konzentration [265,266]. Durch den Konzentrationsunterschied zwischen Referenzlösung und Probelösung kommt es zu einer Anlagerung der Fluoridionen an der Oberfläche der Kristallmembran. Infolge der Dotierung sind im Kristall Anionenfehlstellen vorhanden, durch die Fluoridionen aufgrund des Konzentrationsunterschiedes transportiert werden. Da die Kationen nicht durch den Kristall wandern können entsteht eine Potentialdifferenz [267]. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität von Fluorid und dem Potential wird aus der Nernst-Gleichung abgeleitet [268,269].

$$(10) \quad E = E_0 + \frac{0,059V}{z} \log(a(F^-))$$

Die Fluoridelektrode ermöglicht die Messung über einen großen Konzentrationsbereich [266]. Um die Linearität über diesen Konzentrationsbereich zu gewährleisten, muss der

Aktivitätskoeffizient von Fluorid konstant gehalten werden. Dies wird erreicht, indem der Probelösung ein Puffer hoher Ionenstärke hinzugegeben wird [270,271].

### **1.7 Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)**

Bei der ICP-OES werden Atome und Ionen bei hohen Temperaturen im Plasma angeregt und die Intensität der Emissionen bei Rückkehr in tiefer gelegene Zustände gemessen. Die charakteristischen Emissionslinien können zur selektiven und empfindlichen Bestimmung von Metallgehalten genutzt werden [272,273]. Zur Konzentrationsbestimmung einer Probe wird die Intensität ausgewählter Emissionslinien im Vergleich mit einem Standard gemessen.

Zur Messung der Emissionslinien muss die Probe zunächst zerstäubt und atomisiert werden. Dies findet bei Alkali- und Erdalkalimetallen bereits bei Temperaturen von 1000-1500 K statt. Für Übergangsmetalle werden jedoch Temperaturen von mehr als 6000 K benötigt. Zur Erzeugung dieser hohen Temperaturen wird ein sog. induktiv gekoppeltes Plasma (Inductively Coupled Plasma, ICP) verwendet. Zur Erzeugung des Plasmas wird ein Tesla-Zündfunke in einen Argonstrom eingekoppelt. Ein Hochfrequenzfeld beschleunigt die freien Elektronen, die durch Kollision mit dem Argon das Plasma bilden [274,275]. Dieses Plasma erreicht Temperaturen von über 10000 K [276].

In Kombination mit einem optischen Detektor ergibt sich so die Methode der ICP-OES (Optische Emissions-Spektroskopie) [273]. In Abhängigkeit von der Temperatur werden sowohl Atom- als auch Ionenlinien beobachtet. Diese linienreichen Spektren werden meist durch hochauflösende Echelle-Gitter-Optiken aufgespalten [277,278]. Der Einsatz von CCD-Detektoren (Charge Coupled Device) erlaubt die simultane Aufnahme mehrerer Emissionslinien und eignet sich so insbesondere zur sensitiven und selektiven Multielementanalytik [279-281].

## 2 Aufgabenstellung

In einigen Bereichen der galvanischen Industrie existieren derzeit noch keine Alternativen zur Verwendung von PFT. Für die Abtrennung der stark umweltbelastenden PFT gibt es jedoch keine Verfahren, die dem Stand der Technik bzw. dem Stand der Forschung entsprechen.

Daher besteht das Ziel dieser Arbeit darin, geeignete Reinigungsmethoden zu entwickeln. Als Grundlage für die folgenden Untersuchungen soll zunächst eine analytische Methode entwickelt werden, die eine Abtrennung der Tenside von der chromathaltigen Matrix der galvanischen Prozesswässer erlaubt. Für die sensitive und selektive Bestimmung der Tenside sollen moderne HPLC-MS-Systeme eingesetzt werden. Mit dieser Methode soll in einem galvanischen Betrieb eine Prozessanalyse der relevanten Teilströme erfolgen, sodass die weiteren Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab auf die Realbedingungen abgestimmt werden können.

Um die PFT aus den Prozesswässern der Galvanik zu entfernen, sollen diese durch Adsorption auf Aktivkohle oder Anionentauschern gebunden werden. Diese Methode hat sich in Vorversuchen als besonders geeignet zur Elimination der PFT aus den relevanten Teilströmen der Galvanik herausgestellt. Für die Entwicklung einer Methode zur Teilstrombehandlung soll im Labormaßstab eine kontinuierliche Prozessstromreinigung unter verschiedenen Bedingungen simuliert werden. Dabei soll insbesondere der Einfluss der chromhaltigen Matrix auf die Adsorption anhand von verschiedenen konzentrierten Lösungen untersucht werden. Die Kapazitäten und Affinitäten der Adsorbentmaterialien sollen durch die Aufnahme von Adsorptionsisothermen verglichen werden. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen soll im Anschluss eine simulierte Prozessbadreinigung im Technikumsmaßstab durchgeführt werden, bei der der Konzentrationsverlauf der PFT beim Reinigungsprozess anhand definierter Dosierungen verfolgt wird.

Darüber hinaus sollen Versuche zur Recycling der adsorbierten PFT vorgenommen werden. Eine solche Methode soll einen geringen Aufwand an Materialien und Chemikalien erfordern und die PFT in einer Form zurück gewinnen, die erneut im Prozess einsetzbar ist.

Für das teilfluorierte 6:2 FTS soll der Abbau durch oxidative Verfahren bzw. durch Bedingungen, die im Verchromungsprozess vorliegen, untersucht werden. Dabei sollen neben dem Fortschritt des Abbaus auch die entstehenden Abbauprodukte untersucht werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Analytische Methoden

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Analyten handelt es sich um fluorierte Alkylsulfonsäuren von unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichem Fluorierungsgrad. Das wichtigste Netzmittel in der Galvanik war lange Zeit die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), die aufgrund ihrer außerordentlichen Stabilität und der sehr guten Benetzungseigenschaften die erste Wahl zum Einsatz unter den aggressiven Prozessbedingungen war (vgl. Kapitel 1.2.1 und 1.2.3.1). In einer technischen PFOS Formulierung konnte zudem die Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 3.2.1.3). Diese ist folglich auch in den Prozesswässern der Galvanik zu finden (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Da der Druck der Behörden auf die Industrien zum Einsatz perfluorierter Tenside in den letzten Jahren zunehmend erhöht wurde, sind Alternativprodukte zu PFOS auf den Markt gekommen. Diese bestehen sowohl aus unfluorierten als auch teilfluorierten Tensiden. Ein teilfluoriertes Produkt, das momentan auch unter den stark oxidierenden Bedingungen der Chrombeize mit Erfolg eingesetzt wird, ist das 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS). Diese Verbindung zeigt im Prozess ebenfalls eine gute Benetzung der Werkstücke, ist jedoch vermutlich weniger stabil als PFOS. Eine Darstellung der Struktur der Analyten ist in Abbildung 12 gegeben.

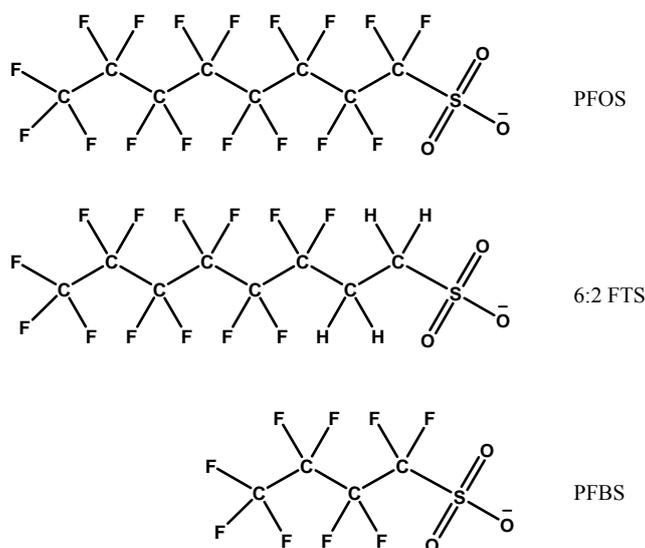


Abbildung 12: Strukturformeln der Säureanionen der in dieser Arbeit untersuchten PFT.

### 3.1.1 Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie

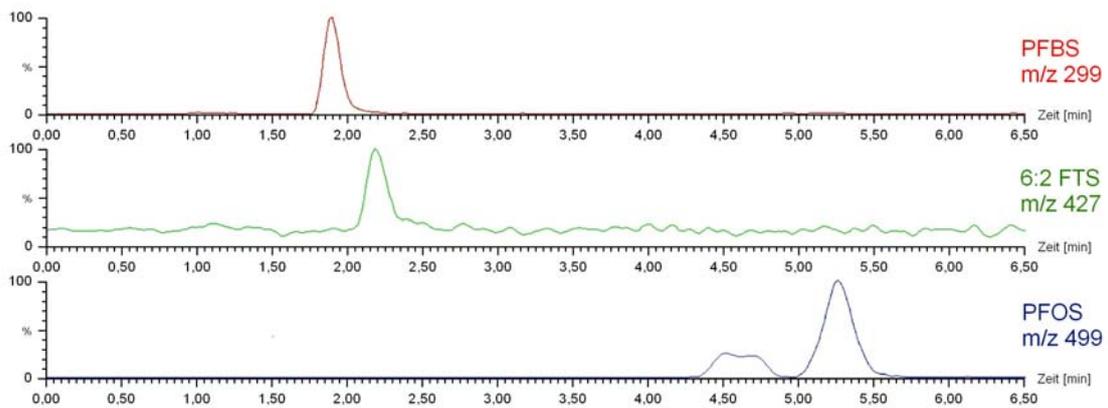
Die Analyse der Tenside erfolgte nach chromatographischer Trennung mit einem Massenspektrometer. Als Massenspektrometer wurde ein QTOF-Massenspektrometer der Firma Micromass (*Ultima API*) und ein triple-Quadrupol der Firma Varian (320-MS) verwendet (vgl. Kapitel 5.1.1 und 5.1.2). Zu Beginn der Arbeiten stand lediglich das Micromass QTOF-MS zur Verfügung, im Verlauf der Untersuchungen erfolgte dann der Wechsel zum Varian triple-Quadrupol-MS. Bei beiden Systemen wird eine Elektrospray-Quelle zur Ionisation eingesetzt (vgl. Kapitel 1.4.1.1). In Tabelle 2 sind die experimentellen Parameter der Geräte einander gegenüber gestellt. Die Auswertung erfolgte über die Massenspuren  $m/z = 299$ , 427 und 499, die den Massen der Säureanionen von PFBS, 6:2 FTS und PFOS entsprechen.

	HPLC-QTOF-MS (Micromass <i>Ultima API</i> )	HPLC-triple-Quadrupol-MS (Varian 320-MS)
<i>Trennsäule:</i>	Macherey-Nagel Nucleodur C18 Pyramid, Länge 125 mm, 2 mm ID, 3 $\mu\text{m}$	
<i>Fluss:</i>	0,2 ml/min	
<i>Eluent:</i>	45 % Acetonitril 55 % 10 mM $\text{NH}_4\text{OAc}$	70 % Methanol 30 % 10 mM $\text{NH}_4\text{OAc}$
<i>Säulentemperatur:</i>	40 °C	45 °C
<i>Injektionsvolumen:</i>	10 $\mu\text{l}$	20 $\mu\text{l}$
<i>Kapillarspannung:</i>	- 2,00 kV	- 3,65 kV
<i>Temperaturen:</i>	Quelle: 150 °C Nebulizer: 200 °C	Quelle: 65 °C Dry Gas: 300 °C, 20 psi

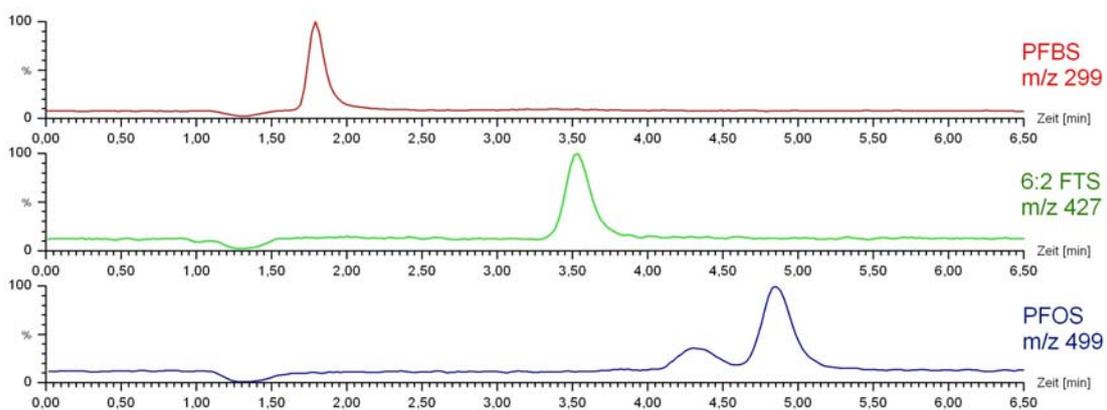
**Tabelle 2: Vergleich der experimentellen Parameter von QTOF-MS und triple-Quadrupol-MS.**

Ein Wechsel der Eluenten von Acetonitril zu Methanol war aufgrund der zeitweise schlechten Verfügbarkeit von Acetonitril notwendig. Dadurch mussten Änderungen an der Eluentenzusammensetzung und der Temperatur der Säule vorgenommen werden. Die Beheizung der Trennsäule (vgl. Kapitel 5.1.3) senkt die Viskosität des Eluenten, was in der Regel niedrigere Drücke, kürzere Retentionszeiten und schmalere Peaks zur Folge hat [282].

Die Elution einer Mischung von PFBS, 6:2 FTS und PFOS erfolgt auf beiden Systemen innerhalb von 6 Minuten. In Abbildung 13 ist ein beispielhaftes Chromatogramm einer Messung mit der HPLC-QTOF-MS und in Abbildung 14 ein beispielhaftes Chromatogramm mit der HPLC-triple-Quadrupol-MS und geänderten LC-Bedingungen dargestellt (vgl. Tabelle 2). Aus der Elutionsreihenfolge kann auf die relativen Oberflächenaktivitäten der Tenside geschlossen werden, die durch das Verhältnis von polarem zu unpolarem Anteil des Moleküls bestimmt werden. Von PFOS werden stets zwei aufeinander folgende Peaks der verzweigten bzw. linearen Isomere erhalten [28]. Die Verhältnisse der Peakflächen entsprechen dem erwarteten Verhältnis von 3:7 (vgl. Kapitel 1.2.2), woraus abgeleitet werden kann, dass verzweigte und lineare Isomere einen vergleichbaren Response im Detektor liefern. Daher erfolgt die Bestimmung von PFOS im Folgenden stets als Summe der Isomere.

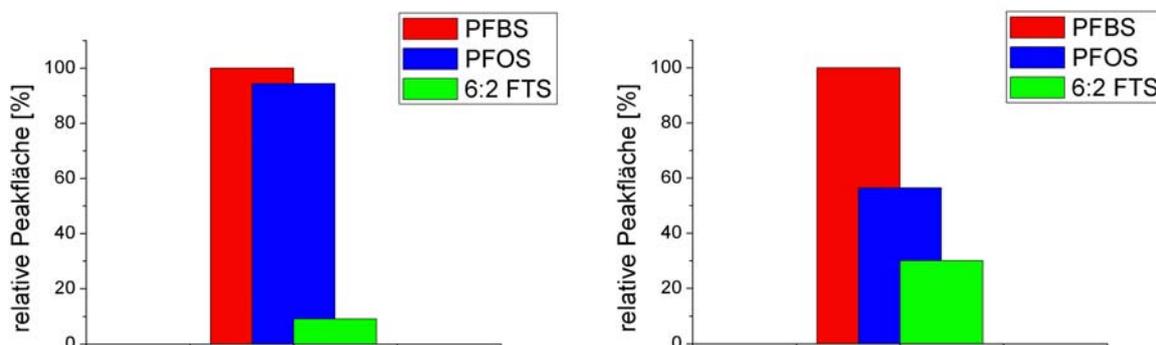


**Abbildung 13: Massenspuren einer Probe von jeweils 2,5 µg/l PFBS, 6:2 FTS und PFOS (von oben) gemessen mit HPLC-QTOF-MS (ESI-). Zu beachten ist die relative Skalierung der Signalintensitäten.**



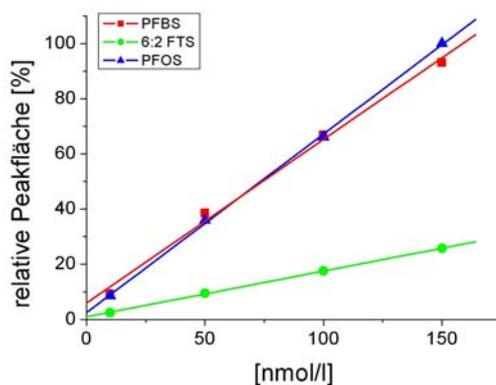
**Abbildung 14: Massenspuren einer Probe von jeweils 2,5 µg/l PFBS, 6:2 FTS und PFOS (von oben) gemessen mit triple-Quadrupol-MS (ESI-). Zu beachten ist die relative Skalierung der Signalintensitäten.**

Auffällig ist, dass die verschiedenen Perfluortenside stark unterschiedliche Signalintensitäten bei gleicher Konzentration zeigen (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Vergleich der relativen Signalintensitäten von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 5,0 µg/l) bei der Detektion mittels QTOF-MS (links) und triple-Quadrupol-MS (rechts).

Die intensiveren Signale des PFBS im Vergleich zum PFOS können durch unterschiedliche Stoffmengen bei gleicher Einwaage erklärt werden. Bei der Messung äquimolarer Konzentrationen der PFT können die perfluorierten Tenside PFBS und PFOS mit dem triple-Quadrupol-MS mit sehr ähnlicher Sensitivität und Empfindlichkeit bestimmt werden (Abbildung 16).



**Abbildung 16:** Vergleich der Peakflächen von PFBS, 6:2 FTS und PFOS bei der Detektion äquimolarer Konzentrationen (10-150 nmol/l) mittels triple-Quadrupol-MS.

Bemerkenswert ist jedoch, dass das teilfluorierte 6:2 FTS auf beiden Systemen deutlich geringere Peakflächen als die perfluorierten Tenside zeigt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die stark elektronegative Perfluoralkylkette eine deutliche Erhöhung der Acidität bewirkt (vgl.

Kapitel 1.2.1), so dass die Ionisation während des Elektrosprayprozesses günstiger verläuft. Die Trennung der Perfluoralkylkette durch eine Ethylenbrücke beim 6:2 FTS mindert diesen Effekt deutlich.

Die Detektoren unterscheiden sich zudem erheblich in ihrem linearen Messbereich. Während das QTOF-MS einen linearen Bereich von 0,5 bis 5,0 µg/l für die untersuchten PFT hat, erlaubt der triple-Quadrupol eine Bestimmung über mehr als zwei Größenordnungen (0,5-100 µg/l) bei vergleichbarer Sensitivität und Empfindlichkeit. Üblicherweise kann auch bei einem QTOF-MS ein linearer Bereich von drei Größenordnungen angenommen werden. Der hier beobachtete geringe lineare Bereich des QTOF-MS, im Vergleich mit dem triple-Quadrupol-MS, ist vermutlich auf ungünstige Quellenparameter zurück zu führen. Die Auswertung der Messungen erfolgt durch externe Kalibrierung innerhalb des linearen Bereiches.

#### **3.1.2 Bestimmung von Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze**

Zur Bestimmung der Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) wurde die Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 und die Methode nach Eurachem [283] angewendet. Durch einen Vergleich der Ergebnisse soll die Eignung der Methoden in der PFT-Analytik beurteilt werden. Die DIN 32645 erlaubt ebenfalls eine Bestimmung von NG und BG durch die Leerwertmethode. Bei der Injektion einer Leerprobe (Wasser) sind jedoch keine Peaks im Chromatogramm zu erkennen. Weil das Detektorrauschen bei der erwarteten Retentionszeit nur sehr willkürliche Werte für den Leerwert liefert, wurde von einer Auswertung nach dieser Methode abgesehen.

Gemäß der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 werden Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze durch Messung von mehreren Proben mit steigender Konzentration durch lineare Regression ermittelt. Zur Bestimmung wurden zehn Proben im Konzentrationsbereich von 0,5 µg/l bis 5,0 µg/l jeweils einmal gemessen und die erhaltenen Peakflächen gegen die Konzentration aufgetragen (Abbildung 17). Zur Auswertung wurde, wie von DIN 32645 vorgeschlagen, eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ( $\alpha = 0,05$ ) und eine reziproke relative Ergebnisunsicherheit von  $k = 3$  angenommen. Die Irrtumswahrscheinlichkeit beschreibt die Wahrscheinlichkeit einem Fehler 1. Art, also einem falsch positiven Ergebnis, zu begegnen. Ein Wert von  $k = 3$  entspricht einer Unsicherheit des Ergebnisses von 33,3 %. Die Ergebnisse der Bestimmung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze zeigt Tabelle 3. Beide HPLC-MS-Systeme liefern sehr ähnliche

Ergebnisse. Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der in der Messpraxis beobachteten Sensitivität.

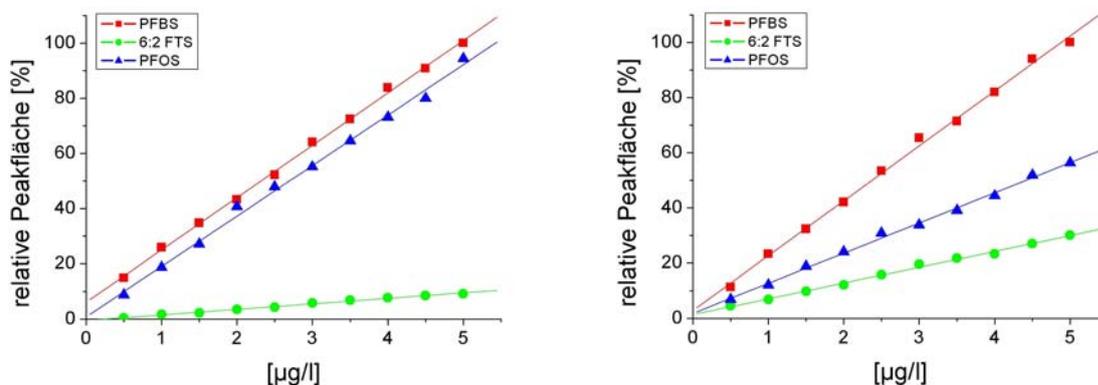


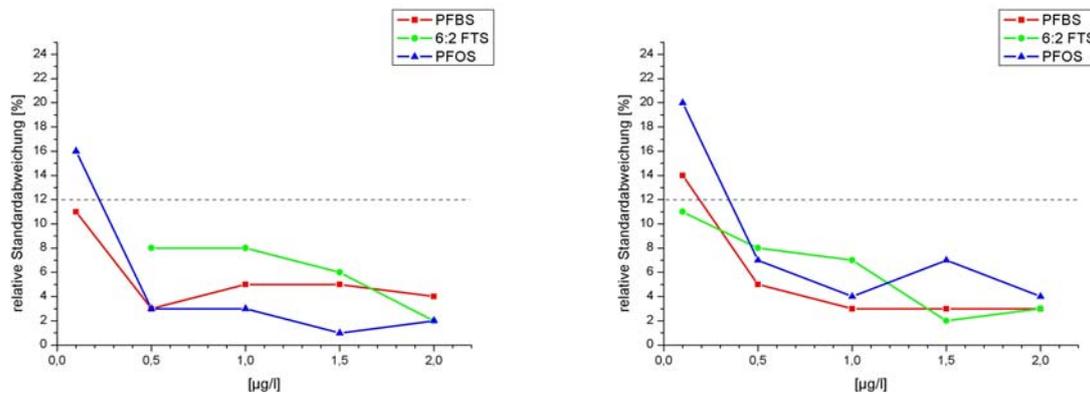
Abbildung 17: Bestimmung von Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze mittels HPLC-QTOF-MS (links) und HPLC-triple-Quadrupol-MS (rechts).

	HPLC-QTOF-MS			HPLC-triple-Quadrupol-MS		
	<i>PFBS</i>	<i>6:2 FTS</i>	<i>PFOS</i>	<i>PFBS</i>	<i>6:2 FTS</i>	<i>PFOS</i>
Steigung:	221,53	23,32	213,53	26,46	7,62	14,53
Achsenabschnitt:	71,00	-5,93	8,80	3,73	1,73	2,33
$r^2$ :	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>NG [µg/l]:</b>	0,13	0,29	0,24	0,18	0,24	0,20
<b>BG [µg/l]:</b>	0,46	1,00	0,84	0,65	0,82	0,71

Tabelle 3: Messergebnisse der Bestimmung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode (DIN 32645); Anzahl der Kalibrierproben: 10; Signifikanzniveau  $\alpha$ : 0,05; reziproke relative Messunsicherheit  $k$ : 3.

Der Eurachem-Ansatz zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze beruht nicht auf einer statistischen Herleitung, sondern bietet einen experimentellen Ansatz zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze. Dazu erfolgt zunächst eine Mehrfachbestimmung ( $n=6$ ) an verschiedenen Proben im Bereich der vermuteten Bestimmungsgrenze (hier: 0,1 µg/l – 2,0 µg/l). Die relativen Standardabweichungen der Analysen werden mit einem zuvor festgelegten Toleranzwert verglichen. Die Bestimmungsgrenze ist diejenige Konzentration deren relative Standardabweichung unter dem Toleranzwert liegt. Ein Toleranzwert von 12 % wird für die HPLC als ausreichend angesehen [283]. Aus Abbildung 18 wird ersichtlich, dass für alle Analyten bereits bei Konzentrationen  $\geq 0,5$  µg/l relative Standardabweichungen von

weniger als 12 % erzielt werden. Das 6:2 FTS hat selbst bei einer Konzentration von 0,1 µg/l bei der Messung mittels HPLC-triple-Quadrupol-MS eine relative Standardabweichung kleiner 12 %.



**Abbildung 18: relative Standardabweichungen der Peakflächen (n=6) von PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Abhängigkeit der Konzentration bei HPLC-QTOF-MS (links) und HPLC-triple-Quadrupol-MS (rechts) sowie die Toleranzgrenze für BG von 12 %.**

Zur genauen Bestimmung der BG müsste im Folgenden eine feinere Rasterung der Konzentrationen erfolgen bis der exakte Toleranzwert der relativen Standardabweichung erreicht wird. Diese Vorgehensweise ist jedoch mit einem erheblichen Aufwand verbunden, so dass eine mathematische Auswertung zweckmäßiger erscheint. Zur Berechnung der Bestimmungsgrenze aus den Messwerten nach der Eurachem-Methode existiert jedoch kein standardisiertes Verfahren. In der Literatur [283] wird die Verwendung einer modifizierten Horwitz-Gleichung [284] vorgeschlagen. Die Horwitz-Gleichung (Gleichung 11) wurde erfolgreich zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen relativer Standardabweichung und Analytkonzentration bei der Auswertung von Ringversuchen eingesetzt und beschreibt somit ein ähnliches Problem.

$$(11) \quad RSD = 2^{(1-0,5 \log(c_A))} \quad \begin{array}{l} RSD = \text{relative Standardabweichung} \\ c_A = \text{Konzentration Analyt} \end{array}$$

Die hier verwendete Modifikation der Gleichung (Gleichung 12) ersetzt die empirisch gefundenen Parameter „2“ und „0,5“ [284] durch die Variablen  $Q_1$  und  $Q_2$ :

$$(12) \quad RSD = Q_1^{(1-Q_2 \cdot \log(c_A))}$$

Durch Logarithmieren und Umstellen wird Gleichung 13 erhalten, aus der die Parameter  $Q_1$  und  $Q_2$  durch Auftragung von  $\log(RSD)$  gegen  $\log(c_A)$  und lineare Regression ermittelt werden können:

$$(13) \quad \log(RSD) = \log(c_A) \cdot (-\log(Q_1) \cdot Q_2) + \log(Q_1)$$

Durch Umstellen von Gleichung 13 nach  $\log(c_A)$  und Einsetzen der Parameter  $Q_1$ ,  $Q_2$  und dem Toleranzwert für die relative Standardabweichung RSD wird die Bestimmungsgrenze aus Gleichung 14 erhalten:

$$(14) \quad \log(BG) = \log(c_A) = \frac{-\log(RSD) + \log(Q_1)}{Q_2 \cdot \log(Q_1)}$$

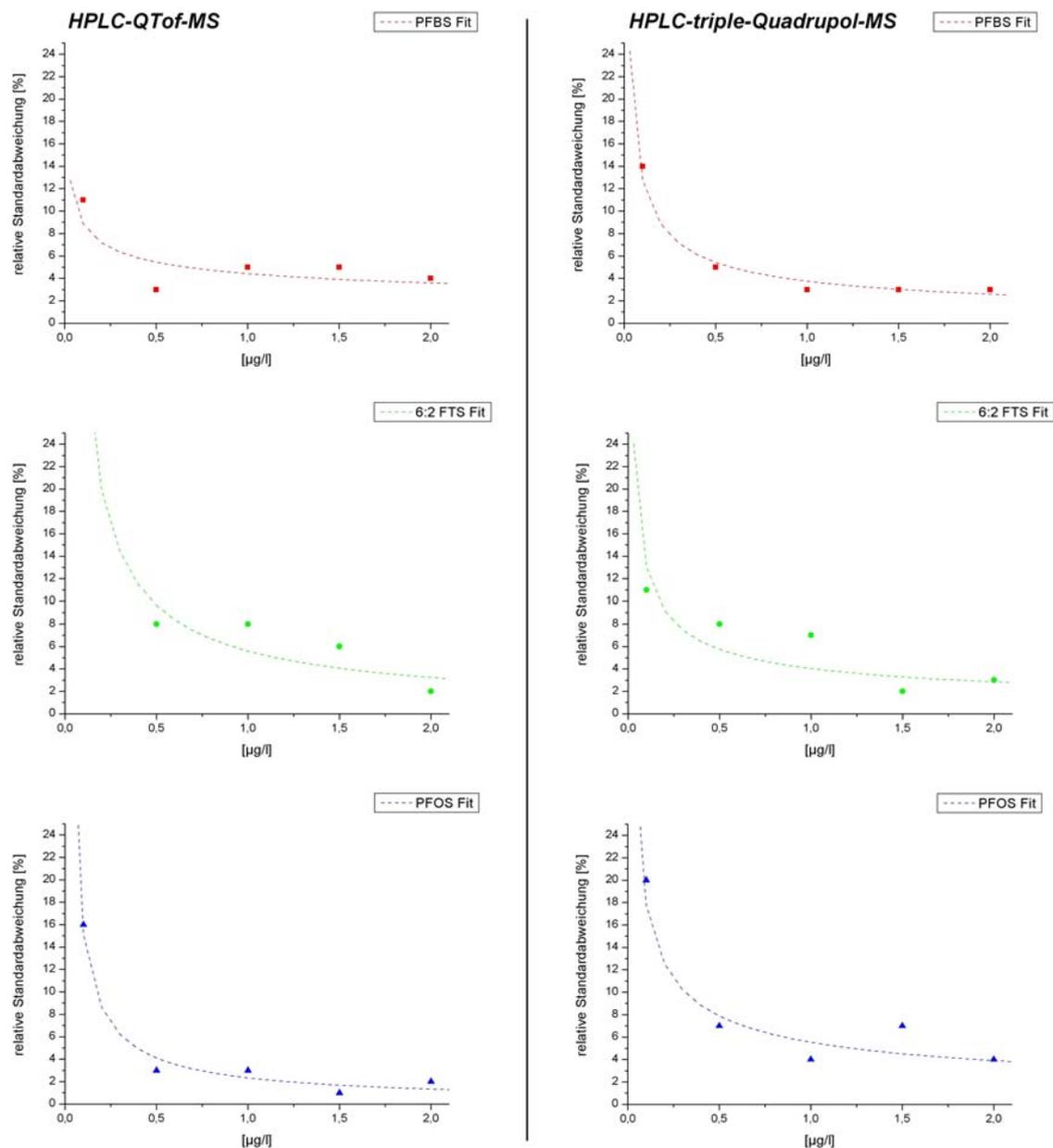
In Tabelle 4 sind die Korrelationskoeffizienten der linearen Regression (vgl. Gleichung 13) sowie die ermittelten Bestimmungsgrenzen aufgeführt.

	HPLC-QTOF-MS			HPLC-triple-Quadrupol-MS		
	<i>PFBS</i>	<i>6:2 FTS</i>	<i>PFOS</i>	<i>PFBS</i>	<i>6:2 FTS</i>	<i>PFOS</i>
Steigung:	-0,30	-0,79	-0,81	-0,53	-0,51	-0,51
Achsenabschnitt:	0,65	0,75	0,37	0,57	0,61	0,74
$r^2$ :	0,54	0,64	0,87	0,88	0,59	0,78
$Q_1$ :	4,42	5,59	2,33	3,75	4,03	5,54
$Q_2$ :	0,47	1,05	2,21	0,93	0,84	0,68
<b>BG [<math>\mu\text{g/l}</math>]:</b>	0,04	0,38	0,13	0,11	0,12	0,22

**Tabelle 4:** Ergebnisse der linearen Regression zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach dem Eurachem-Ansatz und Bestimmungsgrenzen für *PFBS*, *6:2 FTS* und *PFOS* ( $n=6$ , Toleranzwert=12%) nach Auswertung der ermittelten Funktionen für HPLC-QTOF-MS und der HPLC-triple-Quadrupol-MS.

Die Bestimmungsgrenzen nach dem Eurachem-Ansatz sind deutlich geringer als die Bestimmungsgrenzen nach der Kalibriergeradenmethode und liegen teilweise deutlich unterhalb der Nachweisgrenze der Kalibriergeradenmethode. Im Vergleich mit der in der Praxis beobachteten Empfindlichkeit erscheinen diese Werte als unrealistisch. Ein

Zusammenhang zwischen den Signalintensitäten der Analyten und der Bestimmungsgrenze ist hier nicht zu erkennen. Abbildung 19 zeigt den Verlauf der erhaltenen Funktionen sowie die zugrunde liegenden Messwerte.



**Abbildung 19:** Vergleich der ermittelten Funktionen nach Gleichung 12 mit den zugrunde liegenden Meßwerten bei der HPLC-QTOF-MS (linke Spalte) und HPLC-triple-Quadrupol-MS (rechte Spalte) für die Analyten PFBS, 6:2 FTS und PFOS (von oben nach unten).

Aus diesem Vergleich wird ersichtlich, dass der Verlauf der Messwerte nur unzureichend durch eine logarithmische Funktion zu beschreiben ist. Dies ist auch an den niedrigen Korrelationskoeffizienten der linearen Regression zu erkennen (vgl. Tabelle 4).

Die beschriebene mathematische Auswertung des Eurachem-Ansatzes unterschätzt, im Vergleich mit der Kalibriergeradenmethode, die Bestimmungsgrenzen erheblich. Im Fall der vorliegenden Analyten und Methoden kann durch die Eurachem-Methode lediglich gezeigt werden, dass bereits für Probengehalte von 0,5 µg/l nutzbare relative Standardabweichungen für die untersuchten PFT von weniger als 12 % [283] erhalten werden. Weil dieser Wert nur wenig unterhalb der Bestimmungsgrenzen nach der Kalibriergeradenmethode liegt, werden im Folgenden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach dem genormten DIN-Verfahren verwendet.

### **3.1.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion**

Die Prozesswässer der Galvanik im Teilstrom der Verchromung bestehen hauptsächlich aus Chromsäure und Schwefelsäure (vgl. Kapitel 1.1). Die Chromelektrolyten können bis zu 40 % Chromsäure und 5 % Schwefelsäure enthalten [3]. Eine direkte HPLC-MS-Analyse aus dieser oxidierenden und salzhaltigen Matrix ist nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) eingesetzt, um die Tenside von der Matrix abzutrennen (vgl. Kapitel 5.2.1). Die LLE nutzt die verschiedenen Löslichkeiten von Tensiden und Matrixbestandteilen in wässriger bzw. organischer Phase. Die Löslichkeit der Tenside in der organischen Phase kann durch Kompensation der Ladung durch Bildung eines Ionenpaares erhöht werden (vgl. Kapitel 1.2.6). Als Ionenpaarreagenzien zur Extraktion von Sulfonsäuren haben sich Tetraalkylammonium-Verbindungen bewährt [203,285].

Die Wiederfindung wurde für die Matrices Wasser und eine Lösung von 20 g/l Chromtrioxid ( $\text{CrO}_3$ ) in 0,01 M Schwefelsäure untersucht, was der Zusammensetzung eines verdünnten Chromelektrolyten (ca. 1:20) entspricht. Die Notwendigkeit einer Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III), bedingt durch die oxidierende Wirkung der Chromsäure sowie die teilweise Löslichkeit der Chromsäure in organischen Lösungsmitteln, macht die Extraktion aus einem unverdünnten Chromelektrolyten durch den sehr viel höheren Chemikalienbedarf und die stark exotherme Redoxreaktion nicht praktikabel. Die zu extrahierenden Matrixlösungen wurden durch Verdünnung einer PFT-Stammlösung mit einer Chromsäure-Stammlösung bzw. mit Wasser angesetzt, sodass sich PFT-Konzentration in diesen Lösungen im Bereich von 1,8 – 225 nmol/l ergeben. Die niedrigste Konzentration liegt damit im Bereich der Bestimmungsgrenze der Methode (vgl. Kapitel 3.1.2). Wässrige Lösungen mit gleicher PFT-Konzentration wie die Matrixlösungen wurden ohne Extraktion vermessen und dienten

als Referenzlösungen. Die beiden Matrixlösungen sowie die Referenzlösung wurden in sechs Aliquots zu jeweils 5 ml aufgeteilt und nach folgendem Schema behandelt.

Die Extraktion der verdünnten Chromelektrolyten und der wässrigen Proben erfolgte mit Ethylacetat in Gegenwart von Tetrabutylammonium-bromid (TBA) als Ionenpaarreagenz. Dazu wurden 5 ml der Matrixlösung zunächst mit 1 ml einer 1 M Natrium-Disulfit-Lösung versetzt, um die stark oxidierende Chromsäure zu reduzieren. Eine vollständige Reduktion liegt vor, wenn die organische Phase keine Gelbfärbung durch überschüssige Chromsäure zeigt. Anschließend wurden 5 ml Ethylacetat/TBA-Lösung (1mM TBA in Ethylacetat) hinzugefügt. Dieser Lösung wurde zur Verbesserung der Löslichkeit von TBA ein Volumenprozent Wasser zugesetzt. Die Mischung wurde in einem 15 ml Schraubdeckelgefäß aus Polyethylen hoher Dichte (HD-PE) sorgfältig geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wurde 1 ml der Ethylacetat-Phase entnommen und in ein HPLC-Probengefäß überführt. Aus diesem wurde das Ethylacetat mit einem sanften Stickstoffstrom und leichtem Erwärmen vollständig verdampft (vgl. Kapitel 5.1.4). Anschließend wurde das Probengefäß mit 1 ml Wasser aufgefüllt, geschüttelt und der PFT-Gehalt mittels HPLC-triple-Quadrupol-MS gegen eine externe Kalibrierung bestimmt. Die nach Extraktion gefundenen Gehalte der Matrixlösungen wurden mit der Referenzlösung verglichen und daraus die Wiederfindungsrate in % bestimmt (Tabelle 5).

	Referenzlösung			Extraktion aus Wasser			Extraktion aus 20 g/l CrO <sub>3</sub>		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
Gehalt [nmol/l]:	2,71	2,34	2,71	2,78	2,72	2,95	2,91	2,58	2,81
rel. Stabw. [%] (n=6)	6	2	2	2	8	5	8	15	6
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	-	-	<b>102</b>	<b>116</b>	<b>109</b>	<b>107</b>	<b>110</b>	<b>104</b>
Gehalt [nmol/l]:	1,84	3,93	2,44	1,74	4,61	2,28	1,87	4,87	2,77
rel. Stabw. [%] (n=6)	3	7	4	3	18	16	6	14	5
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	-	-	<b>95</b>	<b>117</b>	<b>93</b>	<b>102</b>	<b>124</b>	<b>113</b>
Gehalt [nmol/l]:	214	173	194	223	176	194	210	160	168
rel. Stabw. [%] (n=6)	2	1	1	2	1	2	2	7	6
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	-	-	<b>104</b>	<b>102</b>	<b>100</b>	<b>98</b>	<b>92</b>	<b>87</b>
Gehalt [nmol/l]:	225	210	176	227	236	166	218	216	149
rel. Stabw. [%] (n=6)	1	1	1	2	2	4	2	2	9
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	-	-	<b>101</b>	<b>113</b>	<b>94</b>	<b>97</b>	<b>103</b>	<b>85</b>

**Tabelle 5: Ergebnisse der Extraktionen von PFBS, 6:2 FTS und PFOS mit Ethylacetat/TBA aus Wasser und 20 g/l CrO<sub>3</sub>.**

Die Präzision der HPLC-MS-Methode ergibt sich aus den relativen Standardabweichungen der Sechsfachbestimmung der Referenzlösung. Die relativen Standardabweichungen der Referenzlösungen betragen maximal 7 %, ein höherer PFT-Gehalt von ca. 200 nmol/l ergibt hingegen Variationskoeffizienten von weniger als 2 %. Bei den extrahierten Proben erhöht sich die relative Standardabweichung durch die durchgeführte Extraktion. Die Variationskoeffizienten sind erwartungsgemäß größer, als die des direkt gemessenen Standards, zeigen jedoch mit Maximalwerten von 18 %, dass auch das Gesamtverfahren reproduzierbar gelingt. Die Wiederfindungen nach Extraktion liegen in der Regel in einem Intervall von +/-20 % um den erwarteten Wert. Eine Abhängigkeit der Wiederfindung von der Art und Konzentration der PFT oder von der Beschaffenheit der Matrix ist nicht zu erkennen. Aus diesem Grunde werden alle Messergebnisse der Extraktionsversuche zur Bestimmung der Messunsicherheit des Verfahrens verwendet.

Die Berechnung der Messunsicherheit erfolgte in Anlehnung an die Leitlinie zur Methodvalidierung des Umweltbundesamtes [286]. Abweichend von dieser Leitlinie werden die bestimmten Probengehalte sowie die Gehalte der Referenzmaterialien jedoch in normierter Form verwendet. Dies geschieht, weil die Leitlinie nur die Wiederfindung bei einer Konzentration betrachtet. Um jedoch die Wiederfindung bei verschiedenen Konzentrationen zu berücksichtigen werden die bestimmten Gehalte der Matrixlösungen sowie der Referenzlösung auf den Gehalt der Referenzlösung normiert.

Die Messunsicherheit setzt sich aus der Präzision des Verfahrens sowie der Wiederfindung des Referenzmaterials zusammen [286]. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung 15 beschrieben.

$$(15) \quad u_c(y) = \sqrt{RSD^2 + u(\bar{R}_m)_{rel}^2}$$

$u_c(y)$ = Messunsicherheit

RSD= relative Standardabweichung der norm. Probengehalte (Gleichung 16)

$u(\bar{R}_m)_{rel}$  = relative Unsicherheit der Wiederfindung (Gleichung 17)

Die Präzision des Verfahrens, ausgedrückt durch die relative Standardabweichung der Probengehalte, wird durch Gleichung 16 berechnet.

$$(16) \quad RSD = \frac{S_{obs}}{C_{obs}}$$

$s_{obs}$  = Standardabweichung der norm. Probengehalte

$\bar{C}_{obs}$  = Mittelwert der norm. Probengehalte

Für die relative Unsicherheit der Wiederfindung  $u(\bar{R}_m)_{rel}$  gilt Gleichung 17 [286]:

$$(17) \quad u(\bar{R}_m)_{rel} = \bar{R}_m \cdot \sqrt{\frac{1}{n}(RSD)^2 + \left(\frac{u(C_{CRM})}{C_{CRM}}\right)^2}$$

$C_{CRM}$  = norm. Gehalt des Analyten in der Referenzlösung

$u(C_{CRM})$  = Standardunsicherheit von  $C_{CRM}$

$n$  = Anzahl der Messungen

Die relative Wiederfindung ist definiert als:

$$(18) \quad \bar{R}_m = \frac{\bar{C}_{obs}}{C_{CRM}}$$

In Tabelle 6 sind die bestimmten Parameter aufgeführt.

Parameter der Bestimmung der Messunsicherheit	
n:	24
$s_{obs}$ :	0,10
$\bar{C}_{obs}$ :	1,03
RSD:	0,09
$\bar{R}_m$ :	1,03
$u(\bar{R}_m)$ :	0,02

**Tabelle 6: Parameter zur Bestimmung der Messunsicherheit der Extraktionsmethode.**

Unter der Annahme, dass der Gehalt der Analyten im Referenzmaterial durch die Einwaage der Substanzen mit einem maximalen Fehler von  $\pm 1\%$  behaftet ist (Standardunsicherheit  $u(C_{CRM}) = 0,01$ ), ergibt sich eine Messunsicherheit nach Gleichung 15 von  $u_c(y) = 0,09$ . Zur Bestimmung der relativen erweiterten Unsicherheit  $U(y)$  wird die Messunsicherheit mit einem Faktor  $k=2$  multipliziert, der ein Vertrauensniveau der Messunsicherheit von ca. 95 % repräsentiert [286]. Somit ergibt sich die erweiterte Unsicherheit der Extraktion zu  $\pm 18\%$ . Dieser Wert im Folgenden als Vertrauensbereich der Methode verwendet.

Die Annahme, dass die Wiederfindungen nach Extraktion eine Normalverteilung beschreiben, führt zu einem vergleichbaren Ergebnis. Die Voraussetzung dafür ist, dass die prozentualen Wiederfindungen unabhängig vom Analyten, seiner Konzentration sowie der Zusammensetzung der Matrix sind. Der Mittelwert der Wiederfindungen entspricht dem Mittelwert der Normalverteilung und liegt bei 103 %. Die Breite der Normalverteilung wird durch die Standardabweichung der Wiederfindungen  $\sigma$  ausgedrückt und beträgt 9,6 %. Ein Wert von  $2\sigma$  schließt etwa 95 % der Normalverteilung ein, woraus eine Unsicherheit der Extraktion von  $\pm 19\%$  abgeleitet werden kann.

Der Einfluss des Ionenpaarreagenzes Tetrabutylammonium-bromid wurde in einer weiteren Messreihe untersucht. Die Extraktion erfolgte hier mit reinem Ethylacetat ohne den Zusatz von TBA (Tabelle 7).

	Referenzlösung			Extraktion aus Wasser			Extraktion aus 20 g/l CrO <sub>3</sub>		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
Gehalt [nmol/l]:	1,84	3,93	2,44	0,94	3,61	2,53	1,40	3,77	2,79
rel. Stabw. [%]	3	7	4	5	28	27	6	12	5
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	-	-	<b>51</b>	<b>92</b>	<b>103</b>	<b>76</b>	<b>96</b>	<b>114</b>
Gehalt [nmol/l]:	225	210	176	154	169	174	167	168	147
rel. Stabw. [%]	1	1	1	2	2	2	2	1	2
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	-	-	<b>69</b>	<b>81</b>	<b>99</b>	<b>74</b>	<b>80</b>	<b>84</b>

**Tabelle 7: Ergebnisse der Extraktionen von PFBS, 6:2 FTS und PFOS mit Ethylacetat aus Wasser und 20 g/l CrO<sub>3</sub>.**

Die Messreihe zeigt, dass das TBA einen großen Einfluss auf die Extraktionseffizienz des kurzkettigen PFBS ausübt. Die Wiederfindung bei hohen Gehalten von 6:2 FTS ist ebenfalls gegenüber der Extraktion mit Ethylacetat/TBA gesunken. Lediglich die Extraktionseffizienzen von PFOS liegen im Vertrauensbereich von  $\pm 18\%$ . Das PFBS besitzt aufgrund seiner

vergleichsweise kurzen C4-Kette einen stärkeren polaren Charakter als die beiden anderen Tenside, weshalb die Ionenpaarbildung beim PFBS besonders wichtig ist, um das Tensid möglichst vollständig in die organische Phase zu überführen.

#### 3.1.3.1 Gehaltsbestimmung mit internem Standard

Neben der Gehaltsbestimmung durch externe Kalibrierung wurde der Gehalt an PFOS mit einem internen Standard bestimmt. Dazu wurden die Proben vor der Extraktion mit 1,0 µg/l des stabilisotopenmarkierten  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS (Abbildung 20) versetzt.

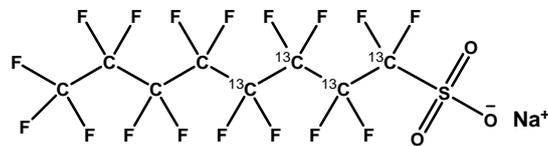


Abbildung 20: Strukturformel des 1,2,3,4- $^{13}\text{C}$ -Perfluorooctansulfonat-Natriumsalzes ( $^{13}\text{C}_4$ -PFOS).

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu PFOS wird ein identisches Verhalten während des Extraktionsprozesses angenommen. Die unterschiedliche Masse erlaubt jedoch eine Unterscheidung im Massenspektrometer. Der Gehalt an PFOS in der Probe errechnet sich dann nach Gleichung 19.

$$(19) \quad c_{PFOS} = \frac{A_{PFOS} \cdot c_{^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}}}{A_{^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}} \cdot R_f}$$

- A = Peakfläche
- c = Konzentration [µg/l]
- R<sub>f</sub> = Responsefaktor

Der Responsefaktor beschreibt ein unterschiedliches Verhalten von Standard und Analyt im Detektor und wurde zuvor am selben HPLC-MS-System als 1,2 bestimmt [186]. Die Abweichung des Responsefaktors von 1,0 ist möglicherweise damit zu begründen, dass der isotopenmarkierte Standard, im Gegensatz zum technischen PFOS, keine verzweigten Isomere enthält. Ein unterschiedlicher Response von verzweigten und linearen Isomeren könnte somit auch in einem von 1,0 verschiedenen Responsefaktor resultieren. Die

Ergebnisse der Gehaltsbestimmung nach Extraktion mittels externer Kalibrierung und isotopenmarkiertem Standard sind in Tabelle 8 gegenüber gestellt. Die ermittelten Gehalte zeigen, dass beide Verfahren zur Gehaltsbestimmung geeignet sind. Die Bestimmung mit internem Standard zeigt jedoch bei starker Matrixbelastung Vorteile gegenüber der externen Kalibrierung.

	Referenzlösung	Extraktion aus Wasser		Extraktion aus 20 g/l CrO <sub>3</sub>	
	PFOS	externe Kalibrierung	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	externe Kalibrierung	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
Gehalt [nmol/l]:	2,44	2,28	1,98	2,77	2,32
rel. Stabw. [%]	4	16	16	5	4
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	<b>93</b>	<b>81</b>	<b>113</b>	<b>95</b>
Gehalt [nmol/l]:	176	166	166	149	158
rel. Stabw. [%]	1	4	7	9	6
<b>Wiederfindung [%]:</b>	-	<b>94</b>	<b>95</b>	<b>85</b>	<b>90</b>

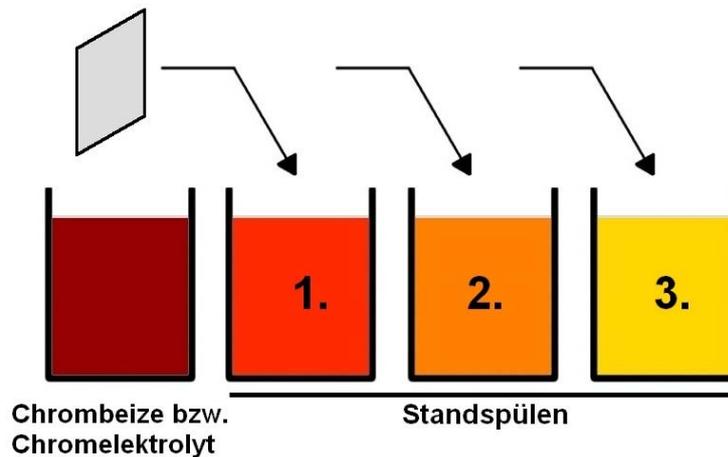
**Tabelle 8: Vergleich der ermittelten Gehalte mittels externer Kalibrierung und isotopenmarkiertem Standard für die Extraktion von PFOS mit Ethylacetat/TBA aus Wasser und 20 g/l CrO<sub>3</sub>.**

Eine entscheidende Verbesserung der Wiederfindung kann jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht erreicht werden. Zudem wird der Gehalt des Standards in Gegenwart großer PFOS-Konzentrationen aufgrund der Coelution und der daraus resultierenden Ionensuppression [287,288] durch das PFOS oft unterschätzt [186]. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Methode der externen Kalibrierung verwendet.

### 3.2 PFT-Elimination aus dem Teilstrom eines galvanischen Betriebs

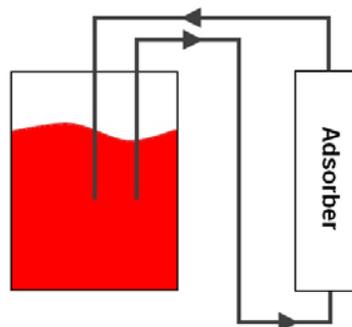
PFT werden im galvanischen Prozess in Chromelektrolyten und Chrombeizen eingesetzt. Nach Beize bzw. Verchromung werden die Werkstücke in Standspülen von anhaftender Chromsäure und Tensiden befreit (Abbildung 21). Durch Verschleppung mit den Werkstücken und Gestellen gelangen die PFT aus dem Chromelektrolyten bzw. der Chrombeize in die folgenden Spülwässer. Die Chromelektrolyten/Chrombeizen sowie die darauf folgende erste Standspüle haben Standzeiten von bis zu mehreren Jahren. Die zweite und dritte Standspüle hingegen wird in regelmäßigen Abständen abgelassen, entgiftet und der betriebsinternen Abwasserreinigungsanlage zugeführt. Die Entgiftung beinhaltet im

Wesentlichen eine Reduktion des Chrom(VI) zu Chrom(III). In der Abwasserbehandlungsanlage erfolgt anschließend eine alkalische Fällung, um die gelösten Metalle weitestgehend abzutrennen. Die PFT im Abwasser werden jedoch durch die Behandlung nicht zurückgehalten, da keine geeigneten Reinigungsverfahren vorhanden sind.



**Abbildung 21: Schematischer Verlauf der Spülfolge nach Chrombeize bzw. Chromelektrolyt.**

In dieser Arbeit wurde geplant, dass durch eine kontinuierliche Adsorption von PFT aus einer Standspüle der Eintrag der Tenside in den Abwasserstrom minimiert werden soll. Zugleich sollen, im Sinne einer Kreislaufschließung, die fluorinierten Netzmittel als Wertstoffe zurück gewonnen werden. Um eine Verschleppung in folgende Bäder zu minimieren, sollen die PFT-Konzentrationen im Spülbad auf einem durchgängig geringen Niveau gehalten werden. Dazu ist es nötig, das Spülbad kontinuierlich zu reinigen. Weil das vollständige Ablassen und Auffüllen des Beckens sehr zeitaufwändig ist und den laufenden Prozess unterbricht, soll das Bad kontinuierlich über einen Adsorber umgewälzt werden (Abbildung 22).



**Abbildung 22: Schema der Badreinigung durch Adsorption von PFT.**

Das verbleibende Spülwasser könnte, abhängig vom Gehalt an Chrom, entweder direkt oder nach Einengen in den Chromelektrolyten zurückgeführt werden, um verbrauchte Chromsäure zu ersetzen [289].

### 3.2.1 Voruntersuchungen

Als Vorbereitung für die geplante Eliminierung der PFT musste festgestellt werden, welche PFT-Gehalte in Prozesswässern der Galvanik, speziell in den Spülbädern, vorhanden sind. Ebenfalls musste geklärt werden, welchen Anteil die Chrom(III)- bzw. Chrom(VI)-Spezies am Gesamtchromgehalt der Prozesswässer einnehmen. Zudem sollen die Tensidgehalte von zwei technischen PFT-Formulierungen bestimmt werden.

#### 3.2.1.1 Prozessanalyse

Zur Bestimmung der PFT-Gehalte in Prozesswässern der Galvanik konnten Untersuchungen im Betrieb eines mittelständischen Kunststoffverchromers durchgeführt werden. Dort wird das 6:2 Fluortelomersulfonat anstelle von PFOS sowohl in der Chrombeize als auch im Chromelektrolyten eingesetzt. Die Umstellung von PFOS auf 6:2 FTS erfolgte etwa ein Jahr vor der Probennahme. Die Gehalte von PFBS bzw. PFOS verstehen sich somit als Restgehalte in den Bädern. Möglich sind jedoch auch externe Einträge durch Werkstücke oder Gestelle. Die Beprobung umfasste die Chrombeize (A1) bzw. den Chromelektrolyten (B1) und die folgenden Spülbäder 1 und 3 (vgl. Abbildung 20, Kapitel 3.2). Die Probennahme erfolgte jeweils über einen Zeitraum von einem Tag (Tabelle 9).

Probe Nr.	Zeitpunkt der Probennahme
0	Beginn der 1. Schicht
1	nach 0,5 h
2	nach 4 h
3	Ende der 2. Schicht
4	Beginn der 1. Schicht, folgender Tag

**Tabelle 9: Schema der Probennahme für Chromelektrolyt/Chrombeize und die folgenden Standspülen.**

In der Chrombeize wird 6:2 FTS als Hauptkomponente mit einer Konzentration von etwa 1-2 g/l gefunden. Die Gehalte nehmen in den folgenden Spülbädern deutlich ab (Tabelle 10).

		PFBS			6:2 FTS			PFOS		
		Gehalt [ $\mu\text{g/l}$ ]			Gehalt [ $\mu\text{g/l}$ ]			Gehalt [ $\mu\text{g/l}$ ]		
Chrombeize	Probe									
	0	780	+/-	170	1600000	+/-	350000	5400	+/-	1200
	1	1200	+/-	260	2300000	+/-	510000	8400	+/-	1800
	2	3700	+/-	810	690000	+/-	150000	4300	+/-	950
	3	fehlt	+/-	-	fehlt	+/-	-	fehlt	+/-	-
	4	970	+/-	210	740000	+/-	160000	3000	+/-	660
<hr/>										
1. Standspüle nach Chrombeize - A1 -	Probe									
	0	430	+/-	95	26000	+/-	5700	2200	+/-	480
	1	760	+/-	170	47000	+/-	10000	3300	+/-	730
	2	390	+/-	86	47000	+/-	10000	3500	+/-	770
	3	270	+/-	59	41000	+/-	9000	3600	+/-	790
	4	240	+/-	53	63000	+/-	14000	3800	+/-	840
<hr/>										
3. Standspüle nach Chrombeize - A3 -	Probe									
	0	2	+/-	1	290	+/-	64	24	+/-	5
	1	11	+/-	2	340	+/-	75	24	+/-	5
	2	<2	+/-	-	360	+/-	79	27	+/-	6
	3	fehlt	+/-	-	fehlt	+/-	-	fehlt	+/-	-
	4	10	+/-	2	420	+/-	92	23	+/-	5

**Tabelle 10: PFT-Gehalt in der Chrombeize und der 1. und 3. Standspüle nach der Chrombeize.**

Neben dem 6:2 FTS sind auch PFBS und PFOS in der Chrombeize in Konzentrationen von 0,8-8,4 mg/l nachweisbar. Die Tensidgehalte bleiben im Tagesverlauf nicht konstant. Im Fall des 6:2 FTS können Variationen im Tagesverlauf über einen Austrag mit den Werkstücken sowie Gestellen und eine dadurch notwendige Nachdosierung erklärt werden. PFBS und PFOS hingegen werden nicht zugesetzt und können, sofern kein unbekannter Eintragsweg vorhanden ist, nur ausgetragen werden. Eine mögliche Erklärung für schwankende Konzentrationen von PFBS und PFOS ist wahrscheinlich in der Probennahme zu sehen. Durch das vergleichsweise große Badvolumen von einem Kubikmeter und das ständige Ein- und Ausfahren der Gestelle ist eine homogene Tensidverteilung nur schwer zu erreichen. Weil die Probennahme nur in dem kurzen Zeitraum zwischen dem Wechsel der Gestelle erfolgen kann, sind die Proben wahrscheinlich nicht repräsentativ. Im ersten Spülbad nach der Chrombeize sinken die Gehalte von 6:2 FTS um mehr als eine Größenordnung. Der Rückgang in den Konzentrationen von PFBS und PFOS fällt hingegen deutlich geringer aus. Teile der 1. Standspüle werden zum Auffüllen der Chrombeize verwendet, sodass ein Anteil

von PFBS und PFOS hier möglicherweise zwischen beiden Bädern zirkuliert. Dadurch ergibt sich eine annähernde Gleichverteilung dieser Tenside in den beiden Bädern. In Bad A1 und A3 ist ein Anstieg der 6:2 FTS Konzentration im Tagesverlauf festzustellen. Der Gesamtgehalt an Tensiden ist im dritten Spülbad (A3) um einige Größenordnungen geringer als in der Chrombeize und Standspüle A1.

Im Chromelektrolyten wurden deutlich geringere PFT-Gehalte gefunden als in der Chrombeize (Tabelle 11).

		PFBS			6:2 FTS			PFOS		
		Gehalt [ $\mu\text{g/l}$ ]			Gehalt [ $\mu\text{g/l}$ ]			Gehalt [ $\mu\text{g/l}$ ]		
Chromelektrolyt	Probe									
	0	910	+/-	200	1700	+/-	370	<500	+/-	-
	1	1200	+/-	260	820	+/-	180	<500	+/-	-
	2	560	+/-	120	1900	+/-	420	<500	+/-	-
	3	600	+/-	130	9200	+/-	2000	3100	+/-	680
4	590	+/-	130	3100	+/-	680	<500	+/-	-	
<hr/>										
1. Standspüle nach Chromelektrolyt - B1 -	Probe									
	0	1300	+/-	290	95000	+/-	21000	20000	+/-	4400
	1	1300	+/-	290	71000	+/-	16000	16000	+/-	3500
	2	2000	+/-	440	64000	+/-	14000	15000	+/-	3300
	3	2900	+/-	640	68000	+/-	15000	18000	+/-	4000
4	1300	+/-	290	93000	+/-	20000	20000	+/-	4400	
<hr/>										
3. Standspüle nach Chromelektrolyt - B3 -	Probe									
	0	16	+/-	4	200	+/-	44	86	+/-	19
	1	63	+/-	14	260	+/-	57	100	+/-	22
	2	7	+/-	2	320	+/-	70	92	+/-	20
	3	67	+/-	15	520	+/-	110	150	+/-	33
4	20	+/-	4	1400	+/-	310	190	+/-	42	

**Tabelle 11: PFT-Gehalt im Chromelektrolyten und der 1. und 3. Standspüle nach dem Chromelektrolyten.**

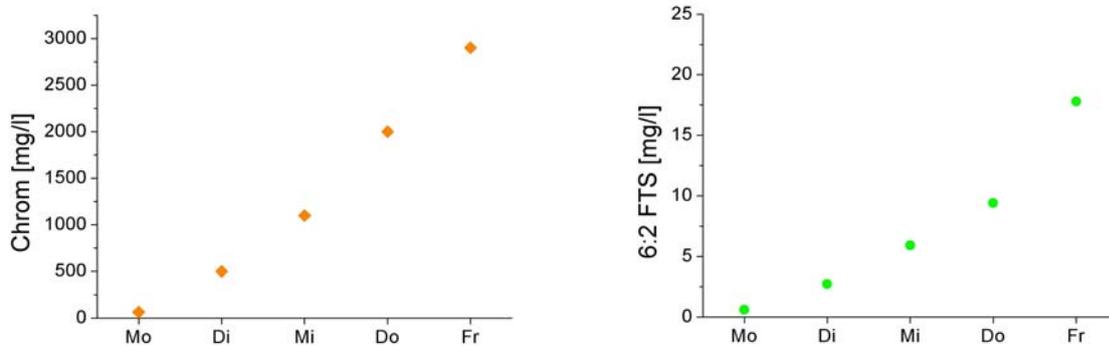
Zudem ist der Tensidgehalt in der ersten Standspüle deutlich größer als im Chromelektrolyten selber. Dieser Befund könnte eventuell dadurch erklärt werden, dass der Chromelektrolyt durch stetigen Austrag bereits eine deutliche Abreicherung der Tenside erfahren hat. Eine Nachdosierung erfolgte, wenn überhaupt, in zu geringem Umfang. Die ausgetragenen Tenside können somit im ersten Spülbad nachgewiesen werden. Eine wahrscheinlichere Erklärung beruht auf den Verhältnissen beim Verchromungsprozess. Während der Verchromung liegt ein elektrisches Feld im Chromelektrolyten an und geladene Teilchen werden entsprechend ihrer Ladung in diesem Feld wandern. Die anionischen Tenside erfahren somit eine

Anziehungskraft zur Anode hin. Die oberflächenaktiven Eigenschaften der Tenside führen dazu, dass diese sich an der Grenzfläche zwischen Anode und Lösung anlagern und dort verbleiben. Erfolgt nun die Probennahme direkt nach dem Abschalten der Spannung und in einiger Entfernung zur Anode wird nur der abgereicherte Teil des Bades erfasst (vgl. Kapitel 3.4.3).

Die Gehalte an 6:2 FTS in den ersten Spülbädern nach Chrombeize und Chromelektrolyt sind sehr ähnlich, was bei gleichem Durchsatz an Werkstücken auch auf einen ähnlichen Gehalt in den vorangehenden Bädern schließen lässt. Die 6:2 FTS-Gehalte in Bad B3 liegen auf einem ähnlichen Niveau wie die von Bad A3, und auch hier ist ein Anstieg des Tensidgehalts im Tagesverlauf zu erkennen. Allgemein ist festzustellen, dass die Tensidkonzentration mit jedem Spülschritt um etwa eine Größenordnung abnimmt. Die ähnlichen PFT-Gehalte in den Standspülen nach Chromelektrolyt und Beize erlauben es, dass im Folgenden nur die Badfolge nach dem Chromelektrolyten betrachtet wird. Das heißt, dass Reinigungsschritte, die im Teilstrom der Verchromung angewendet werden können, mit großer Wahrscheinlichkeit auch im Teilstrom der Chrombeize nutzbar sind.

Der Rückhalt der PFT soll möglichst nahe an ihrem Einsatzort erfolgen, bevor es zu einer Verteilung im Betrieb kommt. Diese PFT-Eliminierung im Teilstrom hat gegenüber einer Reinigung des Abwassers, das sich aus mehreren Teilströmen zusammensetzt, den Vorteil, dass die Konzentrationen der PFT größer sind und die Zusammensetzung der Prozesswässer überschaubar ist. Zudem ist das zu reinigende Volumen deutlich geringer, was eine kleinere Dimensionierung der Reinigungsanlage erlaubt. Das erste Spülbecken nach dem Chromelektrolyten stellt jedoch laut Betreiber einen wichtigen Schritt im Verchromungsprozess dar und sollte nicht in seiner Zusammensetzung verändert werden. Aus diesem Grund stellt die zweite Standspüle (B2) nach dem Chromelektrolyten den frühesten Ansatzpunkt für eine Teilstromreinigung dar. Zur Abschätzung der zu erwartenden Gehalte von 6:2 FTS und Chrom wurde deren Gehalt im Verlauf einer Woche bestimmt (Abbildung 23). Diese Standspüle wird wöchentlich erneuert, wodurch der Eintrag aus der ersten Standspüle in ein frisches Spülbad beobachtet werden kann. Andere Tenside konnten zum Zeitpunkt der Probennahme, die etwa ein halbes Jahr nach der bereits vorgestellten Beprobung (Tabelle 10 und 11) erfolgte, nicht mehr detektiert werden. Die Dosierung von 6:2 FTS ähnelt der von PFOS, so dass bei einer Verwendung von PFOS im Chromelektrolyten ähnliche Verläufe in den Spülbädern zu erwarten sind. Die Spülbäder werden wöchentlich frisch angesetzt, um unnötige Verschleppungen durch zu hohe Konzentrationen so vermeiden. Die Konzentrationen am Ende der Woche liegen bei 18 mg/l 6:2 FTS und 2,9 g/l Chrom. Im

Mittel erfolgt somit ein Eintrag an 6:2 FTS von 4,3 mg/l/Tag. Der mittlere Eintrag von Chrom beträgt 710 mg/l/Tag. Diese Werte sollen als Orientierungswerte für die weiteren Untersuchungen verwendet werden.



**Abbildung 23: Wochenverlauf der Gehalte von Chrom und 6:2 FTS in der zweiten Standspüle nach dem Chromelektrolyten.**

### 3.2.1.2 Bestimmung von Chrom(III) neben Chrom(VI)

Neben sechswertigem Chrom befinden sich auch reduzierte Chromspezies, hauptsächlich Chrom(III), in den Chromelektrolyten, die ebenfalls in die Spülbäder verschleppt werden. Für die folgenden Untersuchungen soll ermittelt werden, welchen Anteil diese Verbindungen am Gesamtchromgehalt haben. Die Kenntnis des Anteils ist wichtig für die Planung von geeigneten Reinigungsmaßnahmen (z.B. Ionentauscher).

Die ICP-OES erlaubt die empfindliche Bestimmung vieler Metalle, unterscheidet jedoch nicht zwischen den Oxidationsstufen. Deshalb wurde die Farbigkeit des Chrom (VI) ausgenutzt, um photometrisch zwischen Chrom(III) und Chrom(VI) zu unterscheiden. Chrom(III) macht erfahrungsgemäß nur einen geringen Anteil am Chrom-Gesamtgehalt aus, weshalb photometrisch nur der Gehalt an Chrom (VI) direkt aus den Proben bestimmt wurde. Nach Oxidation des Chrom(III) zu Chrom(VI) erfolgte dann die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Chrom (vgl. Kapitel 5.2.2). Aus der Differenz wurde der Gehalt an Chrom(III) indirekt bestimmt. Die quantitative Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) wurde durch dreimalige Oxidation einer aliquotierten Chrom(III)-Standardlösung mit einem zehnfachen Überschuss an Peroxodisulfat überprüft (Tabelle 12).

Bestimmung von Cr(VI) nach Oxidation von Chrom(III)	
Stamm [mmol/l]:	0,200
nach Oxidation [mmol/l]:	0,201 0,201 0,200
Mittelwert [mmol/l]:	0,201
<b>Wiederfindung [%]:</b>	<b>100</b>

**Tabelle 12: Vergleich des erwarteten Chromgehalts mit dem ermittelten Gehalt nach Oxidation von Chrom(III).**

Die Abweichung zum erwarteten Gehalt ist kleiner 0,2 % und die Ergebnisse der drei Oxidationen sind reproduzierbar. Die Methode wurde daraufhin auf reale Proben angewendet. Bestimmt wurde der Gehalt an Dichromat und Chrom(III) in der Nullprobe, der 2. Probe und der 4. Probe von Bad B3 (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Die Proben wurden zunächst verdünnt und anschließend in vier Aliquots aufgeteilt. Von diesen vier Proben wurden drei mit Peroxodisulfat behandelt. Die vierte Probe blieb unverändert und diente der Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes im jeweiligen Spülbad. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 13 aufgelistet. Der prozentuale Anteil von Chrom(III) gegenüber Chrom(VI) sinkt im Tagesverlauf. Möglicherweise ist die unterschiedliche Benetzung der Werkstücke mit Chrom(VI) bzw. Chrom(III) der Grund für diese Beobachtung.

	0. Probe	2. Probe	4. Probe
Chrom(VI) [mmol/l]:	0,466	0,405	0,508
nach Oxidation [mmol/l]:	0,478 0,480 0,480	0,411 0,414 0,416	0,513 0,514 0,517
Mittelwert [mmol/l]:	0,479	0,414	0,515
<b>Chrom(III):</b>	<b>0,014</b>	<b>0,009</b>	<b>0,007</b>
<b>prozentualer Anteil am gesamten Chromgehalt:</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>

**Tabelle 13: Bestimmung von Chrom(III) und Chrom(VI) in Spülbad B4 im Tagesverlauf.**

Die Menge an Chrom(III) macht maximal drei Prozent des Gesamtgehalts an Chrom aus. In erster Näherung kann daher der Chrom(III)-Gehalt bei der Nachstellung der Spülbäder gegenüber der Menge an Chrom(VI) vernachlässigt werden.

### 3.2.1.3 Bestimmung der PFT-Gehalte technischer PFT-Formulierungen

Die folgenden Untersuchungen wurden mit PFT aus technischen Formulierungen durchgeführt. Es soll dadurch sichergestellt werden, dass eine Vergleichbarkeit der untersuchten Tenside mit denen der industriell genutzten Formulierungen gegeben ist. So kann z.B. die Löslichkeit der PFT durch die Wahl des Kations stark beeinflusst werden [36,141]. Die Bestimmung der PFT-Gehalte in den technischen Formulierungen dient dazu, diese später gezielt dosieren zu können. Dazu wurden jeweils eine Formulierung von PFOS und 6:2 FTS auf ihre Aktivgehalte untersucht. Die wässrigen Formulierungen wurden zunächst bei 80°C bis zur Trockne eingengt. Der farblose Rückstand wurde im Mörser zerstoßen und homogenisiert. Ein Aliquot der Trockenmasse wurde in 100 ml Methanol gelöst, in Wasser um den Faktor 1:10.000 verdünnt und der PFT-Gehalt mittels HPLC-triple-Quadrupol-MS bestimmt. Die Prozedur wurde sowohl für PFOS als auch für 6:2 FTS dreimal wiederholt. Im technischen PFOS-Produkt konnte ein Aktivgehalt in der Trockenmasse von 81 % PFOS festgestellt werden (Tabelle 14).

		Einwaage [mg]	Gehalt [mg]	Tensidgehalt [%]	
1)	PFOS (techn.):	96,5	PFBS:	7,3	8
			6:2 FTS:	0,0	0
			PFOS:	79,4	82
2)	PFOS (techn.):	96,6	PFBS:	7,2	7
			6:2 FTS:	0,0	0
			PFOS:	78,8	82
3)	PFOS (techn.):	96,9	PFBS:	6,8	7
			6:2 FTS:	0,0	0
			PFOS:	76,9	79
<b>Mittelwerte der Tensidgehalte von PFOS (techn.):</b>					
			<b>PFBS:</b>	<b>7,0 +/- 0,3</b>	<b>%</b>
			<b>6:2 FTS:</b>	<b>0,0 +/- 0,0</b>	<b>%</b>
			<b>PFOS:</b>	<b>81,0 +/- 1,5</b>	<b>%</b>

**Tabelle 14: Bestimmung der Tensidgehalte in der Trockenmasse der technischen PFOS-Formulierung.**

Zusätzlich entfallen weitere 7 % auf PFBS. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein gezielt zudosiertes Additiv. Der verbleibende Rest von 12 % entfällt vermutlich auf die Gegenionen der Tenside, bei denen es sich wahrscheinlich um Tetraalkylammonium-Kationen handelt [18]. Das 6:2 FTS konnte in der Trockenmasse seiner technischen Formulierung als einzige Komponente identifiziert werden (Tabelle 15). Der Aktivgehalt von 100 % legt zudem die Vermutung nahe, dass das 6:2 FTS in der Säureform vorliegt. Alle weiteren Untersuchungen erfolgten mit den technischen Produkten. Die Konzentrationen in Lösung beziehen sich jeweils auf den Aktivgehalt. Lediglich PFBS wurde in äquimolaren Einwaagen der Tenside als Standard (Kaliumsalz) hinzugefügt.

		Einwaage [mg]	Gehalt [mg]		Tensidgehalt [%]
1)	6:2 FTS (techn.):	89,8	PFBS:	0,0	0
			6:2 FTS:	92,2	103
			PFOS:	0,0	0
2)	6:2 FTS (techn.):	84	PFBS:	0,0	0
			6:2 FTS:	84,1	100
			PFOS:	0,0	0
3)	6:2 FTS (techn.):	88,2	PFBS:	0,0	0
			6:2 FTS:	87,0	99
			PFOS:	0,0	0
<b>Mittelwerte der Tensidgehalte von 6:2 FTS (techn.):</b>					
			<b>PFBS:</b>	<b>0,0 +/- 0,0</b>	<b>%</b>
			<b>6:2 FTS:</b>	<b>100,0 +/- 2,0</b>	<b>%</b>
			<b>PFOS:</b>	<b>0,0 +/- 0,0</b>	<b>%</b>

Tabelle 15: Bestimmung der Tensidgehalte in der Trockenmasse der technischen 6:2 FTS Formulierung.

### 3.2.1.4 Titration von 6:2 Fluortelomersulfonsäure

Organische Sulfonsäuren zählen zu den starken Säuren (z.B. Methansulfonsäure  $pK_S = -0,61$  [290]). Durch Fluorierung des Alkylrestes kann deren Acidität zusätzlich erhöht werden (vgl. Kapitel 1.2.1). Um eine Abschätzung des  $pK_S$ -Wertes der 6:2 Fluortelomersulfonsäure zu ermöglichen, wurden 0,5 g des technischen 6:2 FTS in 50 ml Wasser gelöst und mit einer 0,05 M Natronlauge titriert. Die erhaltene Titrationskurve in Abbildung 24 zeigt die Charakteristik einer starken Säure [291].

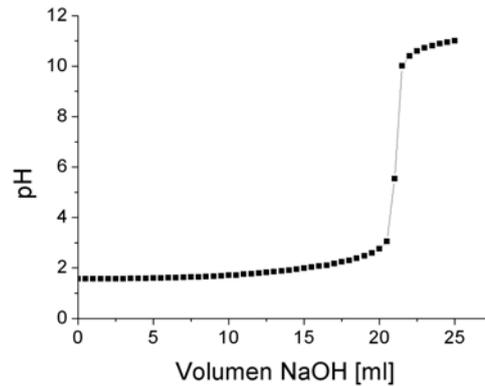


Abbildung 24: Titrationskurve der 6:2 Fluortelomersulfonsäure (0,024 M) mit 0,05 M Natronlauge.

Der pH-Wert zu Beginn der Titration entspricht zudem der vollständig dissoziierten Säure. Aus diesem Grund kann für das 6:2 FTS ein  $pK_S$ -Wert  $< 1$  angenommen werden, was im Einklang mit der erwarteten Acidität einer fluorierten organischen Sulfonsäure steht. Somit ist anzunehmen, dass das 6:2 FTS auch in den sauren Spülwässern der Galvanik bevorzugt in der anionischen Form vorliegen wird.

### 3.2.2 Adsorption von PFT

Die Adsorption auf Aktivkohle und Ionentauschern ist eine Methode, um PFT aus wässrigen Matrices zu eliminieren (vgl. Kapitel 1.2.5). Ein Adsorptionsverfahren bietet sich somit auch für die Reinigung von Prozesswässern der Galvanik an. Aus diesem Grund soll die Adsorption von PFT unter verschiedenen Bedingungen, die den Gegebenheiten in einem Spülbad der Galvanik nachempfunden sind, untersucht werden. Neben einer schnellen Aufnahme der Tenside sollen die eingesetzten Adsorbermaterialien auch über hohe Selektivitäten verfügen, um eine sichere Adsorption der PFT in Gegenwart weiterer Anionen, wie z.B. Chromat, zu gewährleisten. Eine hohe Kapazität erlaubt zudem lange Standzeiten der Reinigungsanlagen und erhöht so die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Die Möglichkeiten zur Adsorption von PFT aus Prozesswässern der Galvanik wurden Anhand von zwei Ionenaustauscherharzen, Lewatit MP62 und Lewatit MonoPlus MP64 (beide Lanxess), einem Aktivkohlegranulat (Acticarbone NCL 1240, CECA) und Lewatit VP OC 1064 MD PH (Lanxess), einem vernetzten Polystyrol, untersucht. In Tabelle 16 sind einige aus den Herstellerdaten abgeleitete Kenngrößen der Materialien aufgeführt.

	<u>Acticarbone (CECA)</u>	<u>Lewatit (Lanxess)</u>		
	NCL 1240	VP OC 1064 MD PH	MP62	MonoPlus MP64
Marix:	Aktivkohle	Polystyrol, vernetzt	Polystyrol, vernetzt	Polystyrol, vernetzt
Struktur:	porös	porös	makroporös	makroporös
Poren (Ø):	0,4-10.000 nm	5-10 nm	> 50 nm	> 50 nm
Funkt. Gruppe:	nicht genannt	keine	tert. Amin	tert./quart. Amin
Ladungen:	nicht genannt	keine	min. 2,7 mmol/g	min. 2,0 mmol/g

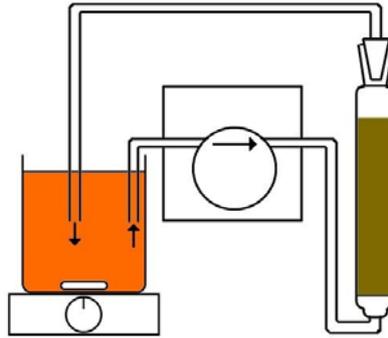
**Tabelle 16: Kenndaten der verwendeten Adsorbentmaterialien aus den Herstellerangaben.**

Die makroporösen Anionentauscher Lewatit MonoPlus MP62 und MP64 basieren auf einem Grundgerüst aus vernetztem Polystyrol. Beide Materialien besitzen tertiäre Amine als Austauschfunktionen. Der Anionentauscher Lewatit MonoPlus MP64 verfügt zusätzlich über quarternäre Amine. In der Lieferform liegen die tertiären Amine bei beiden Materialien ungeladen vor. Zur Vereinfachung der Darstellung werden die Ionentauscher im Folgenden nur noch als MP62 bzw. MP64 bezeichnet.

### 3.2.2.1 Kinetische Betrachtung der kontinuierlichen Badreinigung

Um die PFT-Konzentrationen in der Standspüle konstant auf einem niedrigen Niveau zu halten, ist eine schnelle Adsorption der Tenside an den Adsorbentmaterialien nötig. Daher soll in einer Versuchsreihe festgestellt werden, inwieweit die verschiedenen Adsorbentmaterialien geeignet sind, die PFT auch bei hohen Überströmgeschwindigkeiten zu binden. Die Ergebnisse erlauben eine Abschätzung der zur vollständigen Badreinigung benötigten Zeit in Abhängigkeit der eingesetzten Adsorbentmaterialien.

Dazu wurden synthetische Lösungen aus einer gerührten Vorlage mit einer Schlauchpumpe kontinuierlich über das Adsorbentmaterial gepumpt (Abbildung 25, vgl. Kapitel 5.1.6). Nach Adsorption wurde das Eluat wieder in die Vorlage zurückgeführt. Damit entspricht der Aufbau einem Säulen-Batch-Reaktor [292,293].



**Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Badreinigung**

Zur mathematischen Auswertung der erhaltenen Daten wird der kontinuierliche Pumpprozess zunächst in eine Abfolge von mehreren Pumpintervallen eingeteilt. Die verstrichene Zeit  $t$  kann dann als Anzahl  $m$  der Intervalle  $\Delta t$  dargestellt werden. Die hier betrachtete Intervalldauer ist stets eine Minute.

$$(20) \quad t = m \cdot \Delta t$$

$t =$  Zeit [min]

$m =$  Anzahl der Intervalle

$\Delta t =$  Intervalldauer [min]

Das aus der Vorlage entnommene Volumen pro Zeitintervall ist dann:

$$(21) \quad V_e = F \cdot \Delta t$$

$V_e =$  entnommenes Volumen

$F =$  Flussrate der Pumpe [ml/min]

Daraus folgt für die Stoffmenge an Tensid im ersten Volumen  $V_e$ :

$$(22) \quad n_e = c_0 \cdot V_e$$

$n_e =$  Stoffmenge im Volumen  $V_e$

$c_0 =$  Ausgangskonzentration in der Vorlage

Wenn nicht die gesamte Stoffmenge an den Adsorber bindet, muss ein Adsorptionsfaktor  $K_{\text{ads}}$  berücksichtigt werden, der den Anteil der adsorbierten Stoffmenge an der gesamten entnommenen Stoffmenge beschreibt.

$$(23) \quad n_{ads} = n_e \cdot K_{ads} \qquad n_{ads} = \text{adsorbierte Stoffmenge im Volumen } V_e$$
$$K_{ads} = \text{Koeffizient der Adsorption } [0 \leq K_{ads} \leq 1]$$

Nach dem ersten Zeitintervall ist die Konzentration in der Vorlage dann:

$$(24) \quad c_{t=1} = c_0 - \frac{n_{ads}}{V_0} \qquad c_{t=1} = \text{Konzentration bei } t = 1 \text{ [min]}$$
$$V_0 = \text{Volumen der Vorlage [ml]}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 21-23 in Gleichung 24 wird Gleichung 25 erhalten.

$$(25) \quad c_{t=1} = c_0 - \frac{c_0 \cdot F \cdot \Delta t \cdot K_{ads}}{V_0} = c_0 \cdot \left( 1 - \frac{F \cdot \Delta t \cdot K_{ads}}{V_0} \right) = c_0 \cdot P$$

Unter den Annahmen, dass die Änderung der Konzentration in der Vorlage im betrachteten Zeitintervall zu vernachlässigen ist und dass die Einstellung der neuen Konzentration nach dem betrachteten Zeitintervall sehr schnell geschieht, gilt für die folgenden Intervalle:

$$(26) \quad c_{t=2} = c_{t=1} \cdot P = c_0 \cdot P^2$$

$$(27) \quad c_{t=3} = c_{t=2} \cdot P = c_0 \cdot P^3$$

...

$$(28) \quad c_{t=m} = c_{t=m-1} \cdot P = c_0 \cdot P^m$$

Durch Logarithmieren und Umstellen von Gleichung 28 wird Gleichung 29 erhalten.

$$(29) \quad \log\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = m \cdot \log(P)$$

Trägt man nun  $\log(c_t/c_0)$  gegen die Anzahl der Intervalle  $m$  auf wird eine Gerade mit der Steigung  $\log(P)$  erhalten, aus der der Koeffizient  $K_{ads}$  erhalten wird. Dieser Koeffizient gibt an, welcher Anteil der PFT im Mittel beim Durchfluss durch die Säule adsorbiert wird. Alternativ gilt nach Einsetzen von Gleichung 20 in Gleichung 29:

$$(30) \quad \log\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = t \cdot \frac{\log(P)}{\Delta t}$$

und nach Umformen

$$(31) \quad -\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = t \cdot k_{ads} \quad k_{ads} = \text{„Geschwindigkeitskonstante“ der Adsorption}$$

Gleichung 31 entspricht damit einer Kinetik 1. Ordnung und kann direkt als solche ausgewertet werden. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ads}$  setzt sich aus  $\log(P)/\Delta t$  und der Umrechnung des dekadischen auf den natürlichen Logarithmus zusammen. Dieser Ansatz bietet einen Weg, um die relativen Geschwindigkeiten der Badreinigung unter verschiedenen Bedingungen, wie z.B. unterschiedlichen Flüssen, zu vergleichen. Nachteilig ist in dieser Betrachtung jedoch, dass keine Aussage darüber möglich ist, welcher Anteil der PFT beim einmaligen Durchlauf durch den Adsorber zurückgehalten wird. Dieser Anteil ist hingegen aus  $K_{ads}$  direkt ablesbar und stellt somit einen Bezug zur maximalen Effizienz unter den gegebenen Parametern her. Sofern keine experimentellen Parameter variiert werden, liefern beide Methoden äquivalente Ergebnisse.

In der Darstellung des Adsorptionsverlaufes werden die gemessenen Werte von  $c_t/c_0$  und die aus diesen Werten bestimmten Funktionen angegeben. Dazu wird  $\log(P)$  nach Gleichung 29 bestimmt. Durch Einsetzen von  $\log(P)$  in Gleichung 30 kann  $c_t/c_0$  für jeden Wert von  $t$  berechnet werden. Die angegebenen Korrelationskoeffizienten stammen aus der linearen Regression nach Gleichung 29. Die Parameter der Versuchsreihe sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Experimentparameter		Adsorber Einwaagen	
$V_0$ :	200 ml	Lewatit MonoPlus MP62:	3,8 g
$F$ :	5 ml/min	Lewatit MonoPlus MP64:	5,0 g
		Acticarbone NCL 1240:	5,0 g
		Lewatit VP OC 1064 MD PH:	5,0 g

**Tabelle 17: Experimentparameter der ersten Versuchsreihe zur kontinuierlichen Badreinigung und eingesetzte Mengen der Adsorbermaterialien.**

Die unterschiedlichen Einwaagen von MP62 und MP64 resultieren aus den verschiedenen Herstellerangaben zur Kapazität der beiden Materialien, die hier auf 10 mmol Ladungsäquivalente normiert wurden. Die eingesetzten Schlauchpumpen zeigten teilweise Abweichungen von den eingestellten Flüssen. Die exakten Flüsse der Experimente wurden durch Auslitern bestimmt und sind in Tabelle 37 (Kapitel 6.1) zu finden. Bei einem Fluss von 5 ml/min wird die Vorlage innerhalb von 40 Minuten einmal vollständig über den Adsorber geführt. Die Überströmgeschwindigkeit beträgt in Abhängigkeit der Materialien 36-49 Bettvolumen/Stunde (BV/h). Damit liegen die Überströmgeschwindigkeiten deutlich über dem Richtwert von 20 BV/h, der üblicherweise für den Betrieb von Adsorberanlagen empfohlen wird. Eine weitere Verringerung des Flusses könnte die Effizienz der Adsorption durch ein langsames Überströmen der Materialien steigern. Jedoch wird durch dieses Vorgehen die Reinigung langsamer erfolgen, sodass höhere PFT-Niveaus in den Spülbädern zu erwarten sind. Die Adsorption der Tenside wurde für drei verschiedene Badzusammensetzungen untersucht (Tabelle 18).

Vorlage I	Vorlage II	Vorlage III
Wasser	0,1 g/l CrO <sub>3</sub> in 0,05 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0 g/l CrO <sub>3</sub> in 2 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PFBS, 6:2 FTS, PFOS jeweils 0,2 mmol/l	PFBS, 6:2 FTS, PFOS jeweils 0,2 mmol/l	PFBS, 6:2 FTS, PFOS jeweils 0,2 mmol/l

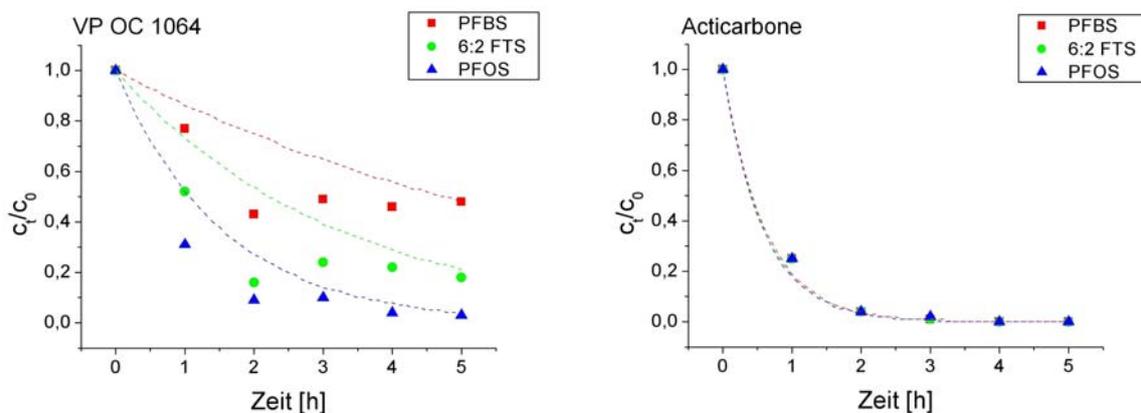
**Tabelle 18: Zusammensetzungen der Vorlagen in der Versuchsreihe zur kontinuierlichen Badreinigung. In Vorlage III wurden die Adsorber vor Versuchsbeginn mit 1 l einer Lösung von 2,0 g/l CrO<sub>3</sub> in 2,5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gespült.**

Die Zusammensetzungen der Vorlage orientieren sich an den zuvor bestimmten Chrom-Gehalten der Wochenproben (vgl. Kapitel 3.2.1.1) und der Annahme, dass der Anteil an Schwefelsäure maximal 5 % der Stoffmenge von Chrom ausmacht [3]. Die verschiedenen Vorlagen sollen die Adsorption in verschiedenen Stadien der Verschleppung in das Spülbad simulieren. Die Konzentrationen der einzelnen PFT wurden in allen Proben konstant auf 0,2 mmol/l eingestellt. Die Menge an Tensid wird hier gegenüber den Wochenproben im Prozess

(vgl. Kapitel 3.2.1.1) überdosiert, um die Möglichkeit eines höheren Eintrags von Netzmittel in die Spülbäder zu berücksichtigen.

Die Gesamtkapazität des Ionentauschers von 10 mmol ist etwa einhundertmal größer als die eingesetzte Stoffmenge der drei Tenside (jeweils 0,04 mmol). Es steht also eine ausreichende Zahl von Ionenaustauschfunktionen zur Verfügung, sodass es zu keiner Konkurrenz der Tenside untereinander kommt. Alle Adsorber wurden in der Lieferform und ohne weitere Konditionierung eingesetzt. Vor Beginn der Adsorption wurden die Materialien lediglich für eine halbe Stunde gewässert. In Vorlage III wurden die Adsorber zusätzlich vor Beginn des Experiments mit einem Liter einer Lösung von 2,0 g/l  $\text{CrO}_3$  gespült. Dadurch sollen speziell die Adsorptionsplätze der Ionentauscher mit Chromat belegt werden [294,295], sodass das Adsorptionsverhalten an bereits besetzten Adsorptionsplätzen beobachtet werden kann. Der Tensidgehalt in der Vorlage wurde stündlich bestimmt.

Zuerst wurde das Adsorptionsverhalten aus der rein wässrigen Vorlage I untersucht. Die Adsorptionsverläufe der beiden unpolaren Adsorbermaterialien VP OC 1064 MD PH (VP OC 1064) und Acticarbone NCL 1240 (Acticarbone) sind in Abbildung 26 einander gegenüber gestellt.

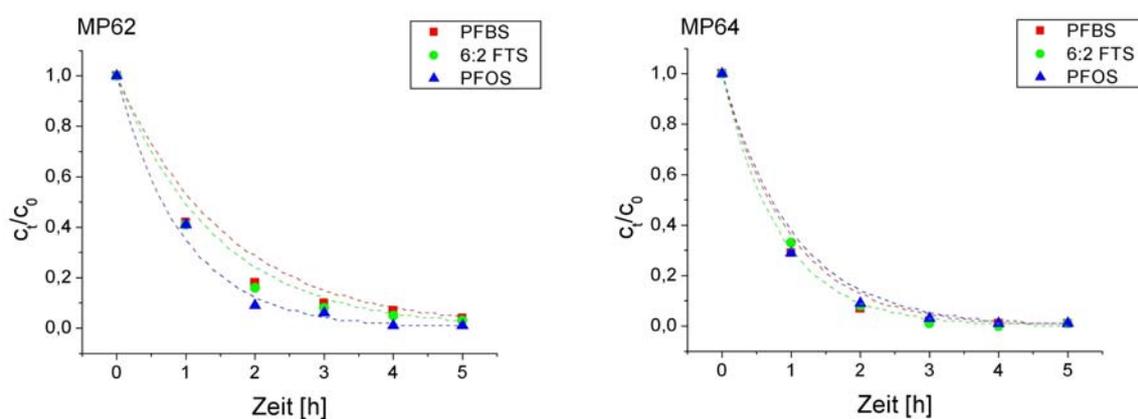


**Abbildung 26:** Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage I an VP OC 1064 und Acticarbone,  $V_0$ : 200 ml,  $F$ : 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.

Die Aktivkohle zeigt ein sehr einheitliches Adsorptionsverhalten der Tenside, wohingegen die Adsorption auf dem vernetzten Polystyrol mit unterschiedlicher Affinität erfolgt. Zudem findet nach zwei Stunden keine weitere Adsorption von PFBS und 6:2 FTS statt. Die Adsorptionsrate sinkt also im Verlauf der Messung. In der späteren Auswertung wird jedoch der gesamte Zeitraum betrachtet, sodass die ermittelten Werte von  $k_{\text{ads}}$  bzw.  $K_{\text{ads}}$  lediglich die

mittlere Adsorptionsrate im betrachteten Zeitintervall abbilden. Die ermittelten Funktionen weichen dadurch deutlich von den Messwerten ab, was auch durch die geringen Korrelationskoeffizienten ausgedrückt wird (Tabelle 19).

Die Ionentauscher zeigen bei der Adsorption aus Vorlage I eine einheitliche Adsorption der PFT (Abbildung 27). Die Adsorption von PFBS und 6:2 FTS mit dem Adsorber MP64 ist jedoch etwas effektiver als mit MP62. Für PFOS zeigen beide Materialien eine ähnlich gute Aufnahme.



**Abbildung 27:** Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage I an MP62 und MP64,  $V_0$ : 200 ml,  $F$ : 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.

Die Effektivität der Adsorption, ausgedrückt durch  $K_{\text{ads}}$  bzw.  $k_{\text{ads}}$  (Tabelle 19), korreliert mit der Oberflächenaktivität der Tenside und der Oberfläche der Materialien. So steigt die Effizienz der Adsorption in der Regel in der Reihe PFBS < 6:2 FTS < PFOS. Eine identische Affinitätsreihenfolge konnte bereits in der HPLC-Trennung der Tenside beobachtet werden (vgl. Kapitel 3.1.1). Die Oberflächen der Adsorber, abgeleitet aus den Porositäten der Materialien, steigen in der Reihenfolge MP62, MP64 < VP OC 1064 < Acticarbone (vgl. Tabelle 16, Kapitel 3.2.2). Ein Vergleich der Werte von  $k_{\text{ads}}$  zeigt, dass die Aktivkohle die schnellste Badreinigung ermöglicht. Die Werte von  $K_{\text{ads}}$  zeigen zudem, dass alle Tenside, die an der Aktivkohle vorbei geführt werden auch adsorbieren. Die effektive Adsorption auf Aktivkohle kann sowohl das Resultat einer ionischen Adsorption an geladenen Funktionen [296-299], als auch einer unpolaren Wechselwirkung sein [300]. Die Anzahl der Ladungen im neutralen Milieu ist jedoch gering [297], so dass eine unpolare Wechselwirkung, bedingt durch die große Oberfläche, wahrscheinlicher ist [137].

	VP OC 1064			Acticarbone		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
$k_{ads}$ [1/h]:	0,15	0,31	0,65	1,65	1,71	1,72
$K_{ads}$ :	0,11	0,23	0,48	0,99	1,02	1,03
$r^2$ :	0,64	0,65	0,90	0,99	1,00	0,98

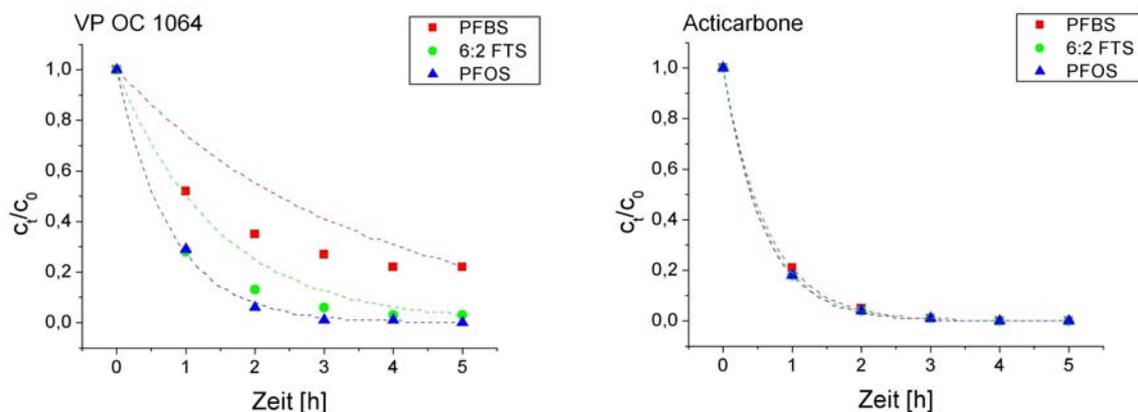
	MP62			MP64		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
$k_{ads}$ [1/h]:	0,63	0,71	1,05	1,03	1,19	0,97
$K_{ads}$ :	0,45	0,51	0,75	0,73	0,84	0,69
$r^2$ :	0,97	0,98	0,99	0,94	0,93	0,92

**Tabelle 19: Werte von  $k_{ads}$  und  $K_{ads}$  für PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Vorlage I bei der Adsorption auf verschiedenen Adsorbentmaterialien. Ebenfalls angegeben ist der Korrelationskoeffizient  $r^2$  aus der Auftragung von  $\log(c/c_0)$  gegen  $m$ .**

Die niedrigeren Adsorptionsraten der PFT an den Anionentauschern resultieren vermutlich ebenfalls aus einem geringen Anteil an geladenen Funktionen. In neutraler wässriger Lösung erfolgt nur eine geringe Protonierung der tertiären Amine, so dass diese nicht als Austauschfunktionen zur Verfügung stehen. Die bessere Adsorption von PFBS und 6:2 FTS auf MP64 gegenüber MP62 kann somit durch die Anwesenheit der quarternären Amine des MP64 erklärt werden, die unabhängig vom pH-Wert immer geladen sind. Im Gegensatz zu Aktivkohle sind die Möglichkeiten zur unpolaren Adsorption auf dem Polystyrol-Gerüst der Ionentauscher jedoch begrenzt, wie durch die geringe Aufnahmerate von VP OC 1064 gezeigt werden konnte. Zudem zeichnen sich die Ionentauscher durch eine wesentlich geringere Oberfläche aus.

Unter den Bedingungen von Vorlage II konnte die Adsorptionsfähigkeit des VP OC 1064 etwas verbessert werden (Abbildung 28). Das vernetzte Polystyrol verfügt über keine chemisch funktionellen Gruppen und ist somit ungeladen. Die Adsorption kann hier, wie auch in Vorlage I, nur durch hydrophobe Wechselwirkungen der Tenside erfolgen [301]. Die Verbesserung der Adsorption gegenüber der rein wässrigen Vorlage I könnte jedoch durch Protonierung der Tenside erreicht werden [137]. Bei einem pH-Wert der Vorlage von 3 ist jedoch nur eine geringe Protonierung der Sulfonsäuren zu erwarten

(vgl. Kapitel 1.2.1 und 3.2.1.4). Die Aufnahme der Aktivkohle bleibt weiterhin auf konstant hohem Niveau (Abbildung 28).



**Abbildung 28:** Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage II an VP OC 1064 und Acticarbone,  $V_0$ : 200 ml,  $F$ : 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.

Während der Adsorption auf der Aktivkohle wurde zudem eine Entfärbung der Vorlage innerhalb von drei Stunden beobachtet. Die Adsorption von Chromaten auf der Aktivkohle kann verschiedenen Effekten zugeschrieben werden. Ein einfaches Modell geht von der Protonierung basischer Oberflächenfunktionen aus, an die das Chromat bindet [302,303]. In Abhängigkeit des pH-Wertes und der Beschaffenheit der Aktivkohle kann hingegen auch eine Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) an der Oberfläche der Aktivkohle stattfinden [304-306]. Durch die Oxidation entstehen anionische Funktionen an der Aktivkohle, die das dreiwertige Chrom binden [302]. Daneben hat auch die Porengröße einen entscheidenden Einfluss auf die Adsorption von Chrom(VI) [302,307,308]. Inwiefern die einzelnen Mechanismen zur Adsorption beitragen, kann hier jedoch nicht geklärt werden.

Bei dem Einsatz der Ionentauscher in Vorlage II ist ebenfalls eine Entfärbung zu beobachten. Dabei erfolgt die Adsorption der Tenside nun mit höherer Effizienz als in Vorlage I (Abbildung 29, Tabelle 20). Die Verbesserung der Adsorption gegenüber Vorlage I wird in erster Linie der Protonierung der tertiären Amine durch Chromsäure (Chromsäure:  $pK_{S1} = -0,6$ ,  $pK_{S2} = 6,5$  [309]) und Schwefelsäure zugeschrieben. Die Adsorption von PFBS und 6:2 FTS auf MP62 fällt jedoch etwas geringer aus, als auf MP64. Dies deutet wieder auf den Einfluss der quarternären Amine des MP64 hin. Aus den Werten von  $K_{ads}$  geht hervor, dass beim einmaligen Überströmen der Ionentauscher 84 bis 98 % der Tenside zurückgehalten werden (Tabelle 20).

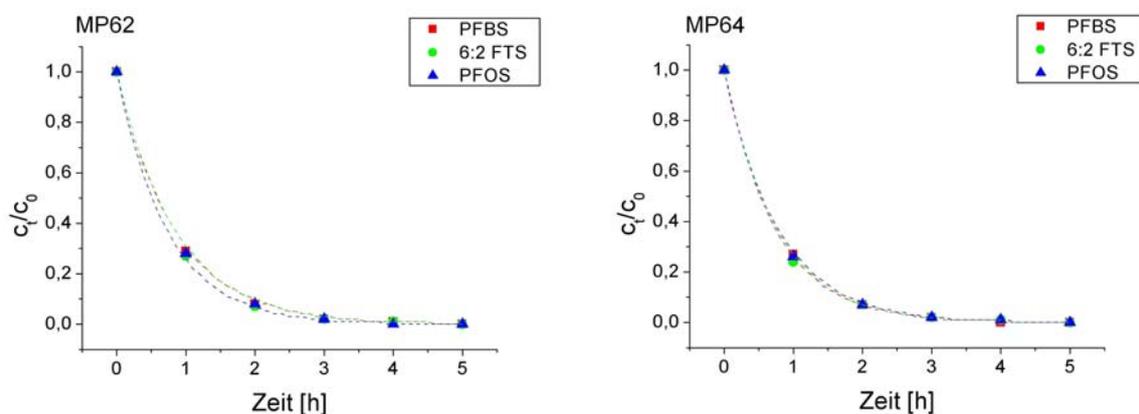


Abbildung 29: Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage II an MP62 und MP64,  $V_0$ : 200 ml,  $F$ : 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.

	VP OC 1064			Acticarbhone		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
$k_{\text{ads}}$ [1/h]:	0,30	0,69	1,29	1,58	1,67	1,72
$K_{\text{ads}}$ :	0,20	0,47	0,87	1,00	1,05	1,08
$r^2$ :	0,88	0,94	1,00	1,00	1,00	1,00

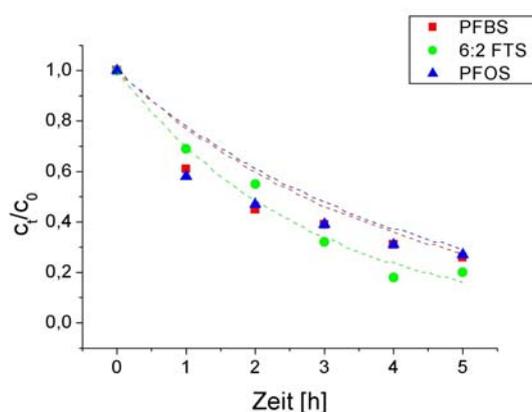
	MP62			MP64		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
$k_{\text{ads}}$ [1/h]:	1,18	1,17	1,36	1,34	1,31	1,28
$K_{\text{ads}}$ :	0,84	0,84	0,97	0,98	0,96	0,94
$r^2$ :	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabelle 20: Werte von  $k_{\text{ads}}$  und  $K_{\text{ads}}$  für PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Vorlage II bei der Adsorption auf verschiedenen Adsorbentmaterialien. Ebenfalls angegeben ist der Korrelationskoeffizient  $r^2$  aus der Auftragung von  $\log(c_t/c_0)$  gegen  $m$ .

Bei Vorlage III, die sich durch hohe Chromatgehalte auszeichnet, konnte in Vorversuchen beobachtet werden, dass VP OC 1064 unter diesen Bedingungen nicht beständig ist. Beim Einwirken über Nacht konnte sowohl eine Braunfärbung des Adsorbens als auch ein Eindunkeln der umgebenden Chromatlösung beobachtet werden. Beides deutet auf eine

Oxidation des Materials durch Chromsäure hin. Aufgrund der fehlenden Langzeitstabilität für den Einsatz in chromathaltigen Wässern wird VP OC 1064 von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

In Vorlage III geht die Adsorptionseffizienz der Aktivkohle deutlich zurück (Abbildung 30). Dies beruht vermutlich auf der Konkurrenz der Chromatspezies und der Tenside um die freien Adsorptionsplätze. Eine weitere plausible Erklärung ist, dass ein Teil der Oberfläche durch Chromat oxidiert wird. Infolgedessen entstehen negativ geladene Funktionen [302], die eine abstoßende Wirkung auf die Tenside haben und zu einer verminderten Aufnahme führen.



**Abbildung 30:** Adsorptionsverlauf von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage III an Acticarbone,  $V_0$ : 200 ml, F: 5 ml/min. Die gestrichelte Linie stellt die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.

Allerdings zeigen auch beide Ionentauscher einen deutlichen Rückgang in der Adsorptionseffizienz. Für PFBS und 6:2 FTS fällt dieser sogar noch stärker aus als bei der Aktivkohle (Abbildung 30 und 31, Tabelle 21). Die verminderte Effizienz kann auch hier der Konkurrenz der Chromate zugeschrieben werden. PFOS kann jedoch auch unter diesen Bedingungen innerhalb von fünf Stunden zu 90 % aus der Vorlage eliminiert werden. Zur Adsorption der übrigen Tenside ist hingegen die Aktivkohle besser geeignet. Aus Gleichung 29 folgt, dass bei einem Fluss von 5 ml/min und einem Volumen der Vorlage von 200 ml ein  $K_{ads}$ -Wert von mindestens 0,3 nötig ist, um innerhalb von fünf Stunden eine Abnahme der Vorlagenkonzentration auf 10 % der Startmenge zu erreichen. Dies wird nur für PFOS unter Verwendung der Ionentauscher erreicht. Die Adsorption der übrigen Tenside sollte, sofern eine schnelle Reinigung gefordert ist, bei niedrigeren Chromsäurekonzentrationen erfolgen.

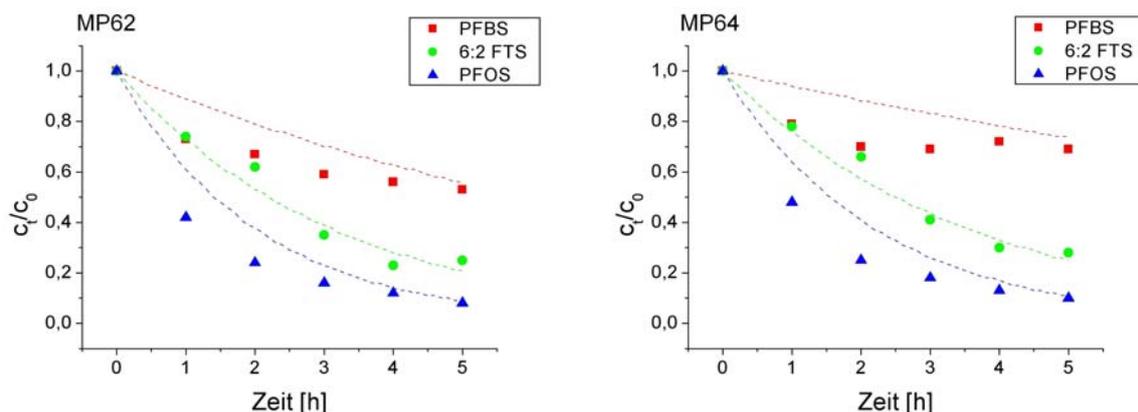


Abbildung 31: Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage III an MP62 und MP64,  $V_0$ : 200 ml,  $F$ : 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.

	VP OC 1064			Acticarbone		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
$k_{\text{ads}}$ [1/h]:	-	-	-	0,26	0,36	0,25
$K_{\text{ads}}$ :	-	-	-	0,18	0,25	0,17
$r^2$ :	-	-	-	0,96	0,95	0,95

	MP62			MP64		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
$k_{\text{ads}}$ [1/h]:	0,12	0,32	0,49	0,06	0,28	0,45
$K_{\text{ads}}$ :	0,07	0,20	0,31	0,04	0,19	0,30
$r^2$ :	0,89	0,94	0,96	0,63	0,96	0,95

Tabelle 21: Werte von  $k_{\text{ads}}$  und  $K_{\text{ads}}$  für PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Vorlage III bei der Adsorption auf verschiedenen Adsorbentmaterialien. Ebenfalls angegeben ist der Korrelationskoeffizient  $r^2$  aus der Auftragung von  $\log(c_t/c_0)$  gegen  $m$  bzw.  $\ln(c_t/c_0)$  gegen  $t$ .

Neben der zeitlichen Abnahme der PFT-Gehalte wurde auch die Endkonzentration in der Vorlage nach 24 Stunden erfasst und in Tabelle 22 relativ zur Ausgangskonzentration angegeben. Bei Aktivkohle und Ionentauschern in den Vorlagen I und II konnte die PFT-Konzentration auf weit weniger als ein Prozent der Ausgangsmenge reduziert werden. Bei VP OC 1064 verbleiben insbesondere größere Mengen an PFBS in der Vorlage. Die Adsorption

von PFOS ist zwar auch mit diesem Adsorber möglich, die geringe Beständigkeit des Materials in konzentrierteren Chromatlösungen macht es jedoch für den Einsatz in galvanischen Prozessbädern ungeeignet. In Vorlage III kann PFOS durch Ionentauscher und Aktivkohle zu etwa 95 % zurückgehalten werden. Die Adsorption in dieser Größenordnung ist für die beiden anderen Tenside nur mit Aktivkohle möglich. Dies ist vermutlich darauf zurück zu führen, dass auf der Aktivkohle sehr kleine Poren mit großer Oberfläche zur Verfügung stehen. Dadurch haben die oberflächenaktiven Tenside mehr Möglichkeiten zur unpolaren Adsorption (Van-der-Waals-Wechselwirkungen), als auf makroporösen Materialien mit geringerer Oberfläche [310]. Die Diffusion in diese Poren ist jedoch langsam [137], so dass eine effektive Adsorption erst nach 24 Stunden erfolgt.

	Vorlage I			Vorlage II			Vorlage III		
	[% der Startkonzentration]			[% der Startkonzentration]			[% der Startkonzentration]		
	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS	PFBS	6:2 FTS	PFOS
VP OC 1064:	50,77	6,14	0,87	17,46	0,47	<0,1	-	-	-
Acticarbone:	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,65	3,52	3,37
MP62:	0,45	0,27	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	48,44	16,88	4,30
MP64:	<0,1	<0,1	0,21	<0,1	<0,1	<0,1	80,33	45,95	5,62

**Tabelle 22: PFT-Gehalte in den Vorlagen nach 24 Stunden in Prozent der Startkonzentration.**

Die Adsorption an porösen Materialien kann in drei Schritte eingeteilt werden. Die Diffusion des Adsorbats an die Oberfläche des Adsorbens, die Diffusion in die porösen Partikel und die Adsorption im Inneren der Poren [135,137]. Die Adsorption selber geschieht in der Regel schnell und ist somit in der Kinetik des Prozesses zu vernachlässigen [311]. Da die Tenside den Adsorber umströmen, kann zudem davon ausgegangen werden, dass die Diffusion an die Oberfläche der Partikel zu vernachlässigen ist. Damit verbleibt die Diffusion durch die Poren bis zum Adsorptionsplatz als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Die gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten deuten darauf hin, dass die Adsorption in verdünnten Lösungen durch eine elektrostatische Anziehung von geladenen Oberflächenfunktionen begünstigt wird. Es ist anzunehmen, dass eine ionische Bindung durch die starke Attraktivität der Ladungen stets gegenüber einer unpolaren Adsorption energetisch bevorzugt wird. Auf neutralen Materialien bzw. auf Oberflächen, deren Ladungen durch einen Überschuss an Ionen kompensiert sind, wird die Anlagerung und Diffusion durch die Oberflächenaktivität der Tenside sowie die Oberfläche des Adsorbers bestimmt. Ob die unpolare, hydrophobe

Wechselwirkung nur die Anlagerung und Diffusion begünstigt, oder auch größere Anteile an der Adsorption selber hat, wird in den folgenden Kapiteln weiter untersucht werden.

### 3.2.2.2 Adsorptionsisothermen

Neben der schnellen Adsorption spielt die Kapazität sowie das Adsorptionsverhalten bei fortgeschrittener Beladung eine wichtige Rolle bei der Auswahl geeigneter Adsorber. Eine hohe Kapazität erlaubt lange Standzeiten der Reinigungsanlagen und ermöglicht eine langfristig sichere Prozessführung und einen wirtschaftlichen Einsatz.

Ein gängiges Modell zur Beschreibung der Adsorption von Teilchen an Oberflächen wurde von Langmuir formuliert [312], der für seine Arbeiten zur Oberflächenchemie 1932 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet wurde. Langmuir geht in seinem Modell der Adsorption von drei Annahmen aus [313,314]:

- Die Oberfläche des Adsorbers ist einheitlich, d.h. alle Bindungsstellen sind gleichwertig.
- Die Fähigkeit eines Moleküls, eine Bindungsstelle zu besetzen, ist unabhängig von der Belegung benachbarter Stellen.
- Jeder Platz kann nur durch ein Molekül besetzt werden, die Adsorption erfolgt in einer monomolekularen Schicht

Aus diesen Überlegungen wurde die Langmuir-Isotherme [314,315] abgeleitet:

$$(32) \quad c_s = \frac{K_e \cdot c_e \cdot N_s}{1 + K_e \cdot c_e}$$

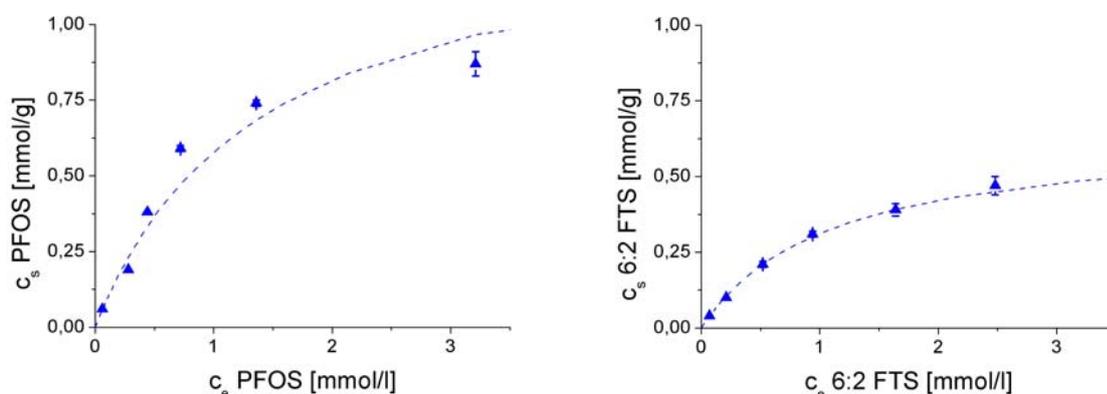
$c_s =$  Konzentration des Analyten an der Oberfläche  
 $c_e =$  Konzentration des Analyten in Lösung  
 $N_s =$  Gesamtzahl der Adsorptionsplätze  
 $K_e =$  Gleichgewichtskonstante der Adsorption

Nach Bildung des Kehrwertes können die Koeffizienten  $N_s$  und  $K_e$  durch Auftragung von  $1/c_s$  gegen  $1/c_e$  ermittelt werden:

$$(33) \quad \frac{1}{c_s} = \frac{1}{c_e} \cdot \frac{1}{K_e \cdot N_s} + \frac{1}{N_s}$$

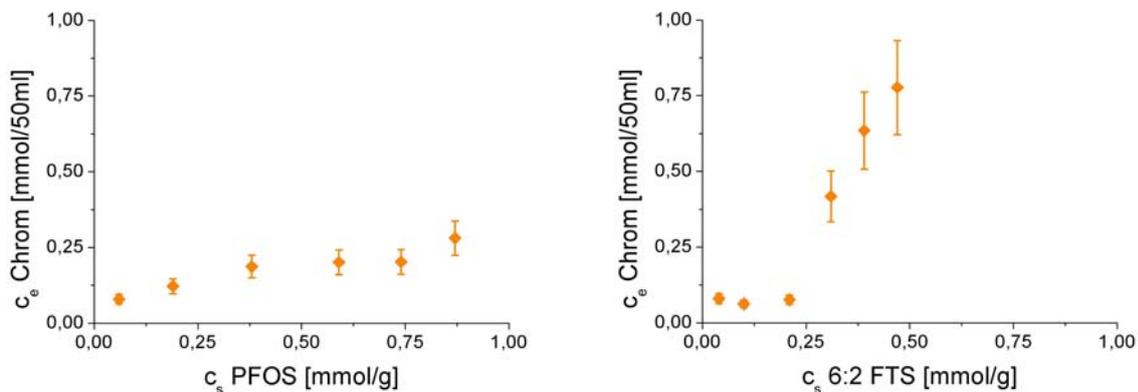
Diese Koeffizienten erlauben einen Vergleich der Kapazitäten ( $N_s$ ) bzw. der Affinitäten ( $K_e$ ) der Materialien. Wie in den vorherigen Kapiteln erwähnt wurde, wird die Adsorption der PFT aus dem Teilstrom der Galvanik stets in der Anwesenheit von Chromaten erfolgen. Infolgedessen findet, insbesondere auf Anionentauschern, die Adsorption von Chromaten als Konkurrenzreaktion zur Adsorption der PFT statt. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde in einer ersten Versuchsreihe das Adsorptionsverhalten aus einer Lösung von 4,0 g/l Chromtrioxid bestimmt (vgl. Kapitel 5.2.3). Bei diesen Verhältnissen liegen die Anionentauscher vollständig protoniert vor. Daher sind Adsorptionsplätze, die nicht durch PFT belegt sind durch Chromate besetzt. Die Adsorption von PFBS, das zu 7 % in der technischen PFOS-Formulierung enthalten ist (vgl. Kapitel 3.2.1.3), erfolgt stets nur in geringem Umfang bis zu einer Oberflächenkonzentration von etwa 0,17 mmol/g (Abbildungen 65-67, Kapitel 6.1). Eine geringere Affinität von PFBS gegenüber PFOS wurde bereits in den Experimenten zur kontinuierlichen Badreinigung beobachtet (vgl. Kapitel 3.2.2.1). Deshalb kann aufgrund der im Vergleich zu PFOS geringeren Affinität und Konzentration, der Einfluss des PFBS auf die Adsorption des PFOS vernachlässigt werden.

Die Adsorptionsisothermen des technischen PFOS und 6:2 FTS auf Aktivkohle werden durch Auftragung der Oberflächenkonzentration gegen die Gleichgewichtskonzentration in Lösung erhalten (Abbildung 32, vgl. Kapitel 5.2.3). Die Isothermen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Langmuir-Modell (gestrichelte Linie).



**Abbildung 32:** Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf Activcarbone in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

Dies ist bemerkenswert, weil die Annahme eines einfachen, binären Gleichgewichts zwischen Tensid und Aktivkohle durch die Anwesenheit der Chromsäure nur eingeschränkt gegeben ist, da gleichzeitig eine Adsorption von Chromaten auf der Aktivkohle stattfindet. Dies kann durch Auftragung der Chromkonzentration in der Lösung (vgl. Kapitel 5.2.4) gegen die Oberflächenkonzentration der Tenside gezeigt werden (Abbildung 33). Mit zunehmender Adsorption von PFOS bzw. 6:2 FTS nimmt die Chromkonzentration in Lösung zu. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die PFT als auch das Chromat identische Adsorptionsplätze besetzen und die Adsorption der Tenside bevorzugt ist. Die höhere Affinität der PFT im Vergleich mit Chromat konnte bereits in Kapitel 3.2.2.1 festgestellt werden.



**Abbildung 33: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von Acticarbone in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids.**

Bei der Adsorption von 6:2 FTS steigt die Chromkonzentration in der Lösung erst bei einer fortgeschrittenen Beladung der Aktivkohle mit dem Tensid an. Weil die Adsorption von Chromaten hauptsächlich in Mikro- bzw. Mesoporen der Aktivkohle erfolgt [302,307,308], kann daraus geschlossen werden, dass wahrscheinlich zuerst oberflächennahe Adsorptionsplätze durch das 6:2 FTS belegt werden. Sind alle geladenen Funktionen in der Nähe der Oberfläche belegt, könnte das Tensid in die Poren der Aktivkohle diffundieren und die dort befindlichen Funktionen besetzen, wodurch die Chromate verdrängt werden. Die stärkere Freisetzung von Chromaten bei der Adsorption von 6:2 FTS zeigt somit, dass dieses Tensid wahrscheinlich tiefer in die Poren der Aktivkohle eindringen kann, als es beim PFOS der Fall ist. Es ist denkbar, dass das lineare PFOS aufgrund seiner unflexiblen Struktur (vgl. Kapitel 1.2.1) nur eine geringe Möglichkeit zur intrapartikulären Diffusion besitzt und somit keinen Zugang zu bestimmten, sterisch anspruchsvollen Adsorptionsplätzen findet [137]. Das 6:2 FTS hingegen kommt, bedingt durch die bewegliche Ethylenbrücke, an diese Plätze

heran. Erfolgt die Diffusion in die Poren erst, wenn die geladenen Funktionen an der Oberfläche belegt sind, folgt aus der höheren Kapazität bei der Adsorption von PFOS (Tabelle 23), dass ein Großteil des PFOS nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden sein kann. Der Beitrag der verschiedenen Bindungsarten zur Adsorption wird in Kapitel 3.3.1 genauer betrachtet.

<b>Langmuir Koeffizienten</b>			
	$N_s$ [mmol/g]	$K_e$ [l/mmol]	$r^2$
PFOS	1,39	0,71	0,99
6:2 FTS	0,65	0,91	1,00
Literaturdaten:			
PFOS [136]	0,39	33,90	0,98
	0,42	39,90	0,95
	0,47	61,90	0,96
PFOS [137]	0,37	39,00	0,96

**Tabelle 23: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf Aktivkohlegranulat bei einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $CrO_3$  und Vergleich der Werte mit Literaturdaten der Adsorption von PFOS aus gepufferter wässriger Lösung.**

Ein Vergleich der ermittelten Langmuir-Koeffizienten  $N_s$  und  $K_e$  mit Literaturdaten zur Adsorption von PFOS auf Aktivkohle aus gepufferter wässriger Lösung zeigt, dass in Anwesenheit der Chromsäure zwar eine generell höhere Beladung des Aktivkohlegranulats möglich ist, die Lage des Adsorptionsgleichgewichts, ausgedrückt durch  $K_e$ , jedoch stark zur Seite des freien Tensids verschoben ist (Tabelle 23). Die höhere Kapazität kann das Resultat von verschiedenen Oberflächenstrukturen der eingesetzten Aktivkohlegranulate sein. Ebenso ist eine Protonierung von Oberflächenfunktionen denkbar durch die zusätzliche ionische Wechselwirkungen möglich werden (vgl. Kapitel 3.2.2.1). Die sehr viel geringeren Gleichgewichtskonstanten  $K_e$  deuten hingegen auf eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts durch die Konkurrenz der Chromate hin (vgl. Kapitel 3.2.2.1).

Die Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 zeigen, dass der Ionentauscher im Vergleich mit dem Aktivkohlegranulat eine höhere Kapazität besitzt (Abbildung 32 und 34). Aus den Daten ist ebenfalls ersichtlich, dass die Adsorption von

PFOS mit einer höheren Effizienz erfolgt als es beim 6:2 FTS der Fall ist (Tabelle 24). Die relativ geringe Affinität zwischen 6:2 FTS und MP62 führt dazu, dass im Vergleich zur Adsorption von PFOS ein größerer Anteil von Chromaten gebunden wird (Abbildung 35).

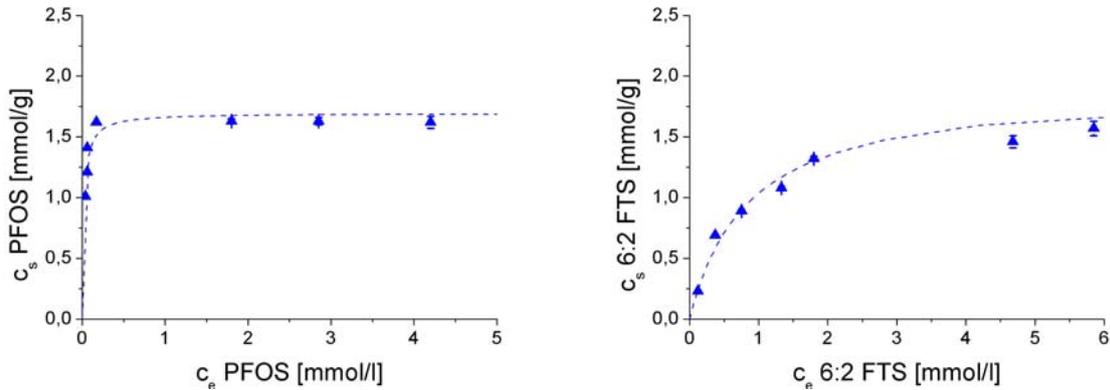


Abbildung 34: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

Langmuir Koeffizienten MP62			
	$N_s$ [mmol/g]	$K_e$ [l/mmol]	$r^2$
PFOS	1,70	47,59	0,86
6:2 FTS	1,92	1,17	0,99

Tabelle 24: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 bei einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

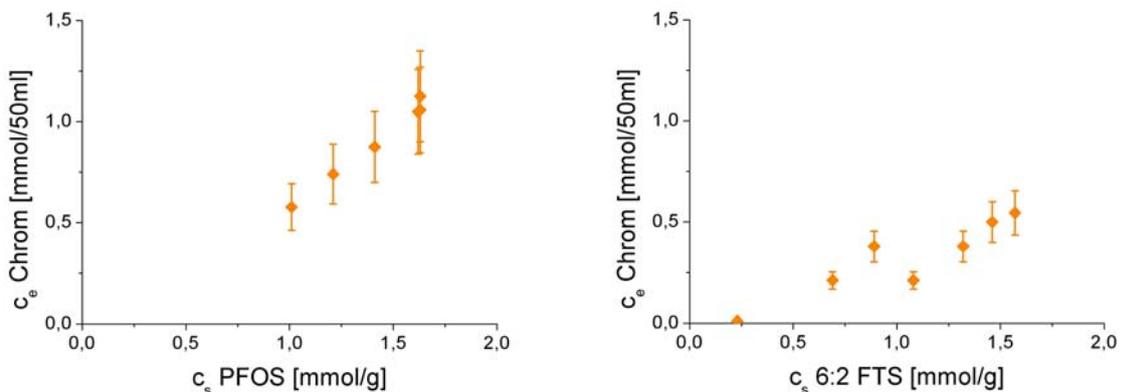
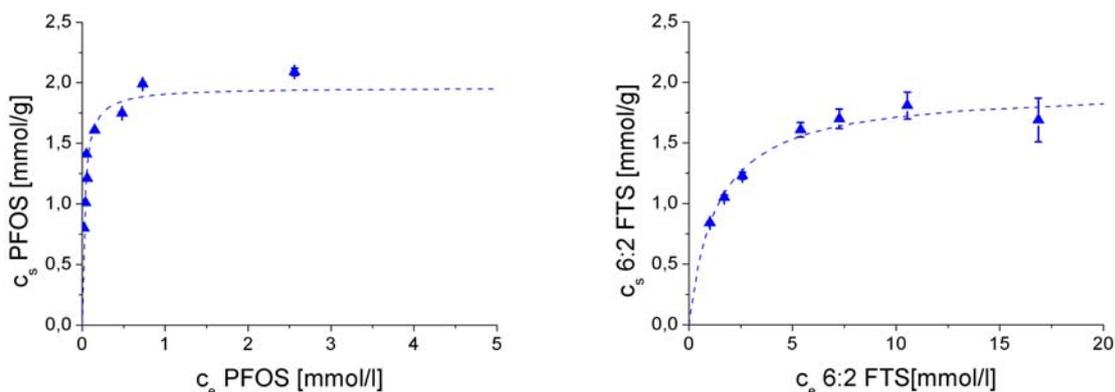


Abbildung 35: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP62 in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids.

Der Einsatz von MP64 als Adsorber zeigt ein ähnliches Bild wie MP62 (Abbildung 36). MP64 erlaubt zwar eine etwas höhere Beladung mit PFOS als MP62, jedoch sind die Langmuir-Koeffizienten  $K_e$  im Vergleich mit MP62 leicht gesunken (Tabelle 25).

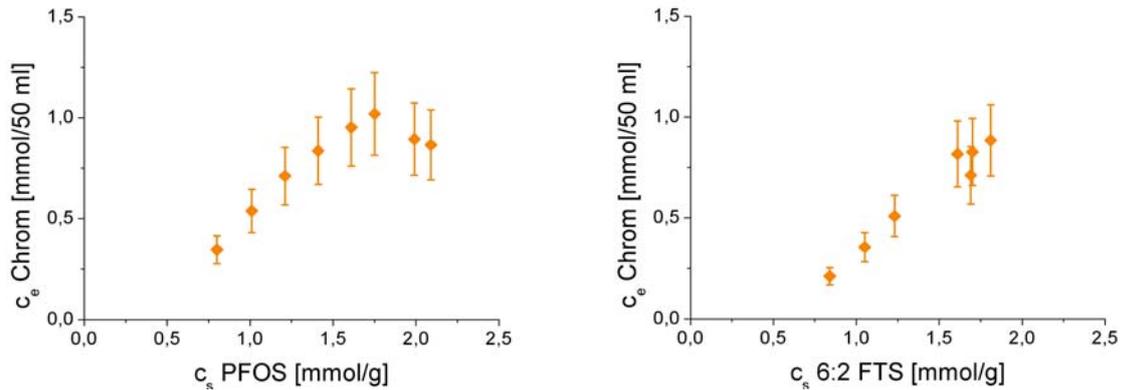


**Abbildung 36:** Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP64 in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

Langmuir Koeffizienten MP64			
	$N_s$ [mmol/g]	$K_e$ [l/mmol]	$r^2$
PFOS	1,96	33,31	0,94
6:2 FTS	1,95	0,74	0,99

**Tabelle 25:** Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf MP64 bei einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

Interessant ist die Änderung der Chromatkonzentrationen bei der Adsorption von PFOS (Abbildung 37). Oberhalb einer Oberflächenkonzentration von 1,75 mmol/g erfolgt zwar in geringem Umfang eine weitere Adsorption von PFOS, jedoch kein weiterer Anstieg des Chromgehalts in der umgebenden Lösung. Dies kann ein Hinweis auf die Beteiligung hydrophober Wechselwirkungen an der Bindung sein, durch die kein Chromat verdrängt wird. Das Tensid kann dabei durch direkte Wechselwirkung mit dem Harz gebunden werden oder durch Interaktion der Perfluoralkylreste an bereits gebundene Tenside adsorbieren [137].



**Abbildung 37: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP64 in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids.**

Yu et al. haben die Adsorption von PFOS auf einem stark basischen Anionentauscher (Amberlite IRA 400) in gepufferter wässriger Lösung untersucht [137]. Ein Vergleich der Langmuir-Koeffizienten (Tabelle 26) mit den hier bestimmten Werten zeigt, dass die Adsorptionskapazität des Amberlite IRA 400 etwas geringer ist als die der hier getesteten Anionentauscher. Die Gleichgewichtskonstante  $K_e$  ist jedoch größer. Der Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten kann, wie zuvor bei der Aktivkohle, als direkte Konsequenz aus der Konkurrenz der Chromate verstanden werden.

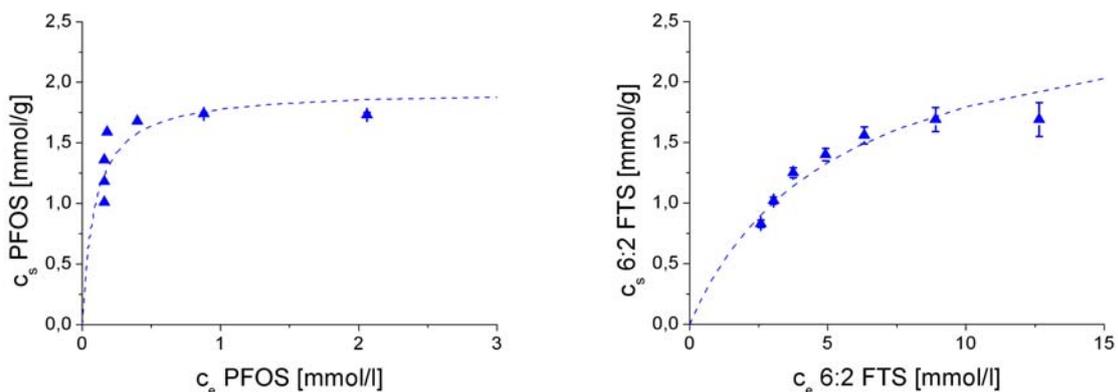
<b>Langmuir Koeffizienten Amberlite IRA 400</b>			
	$N_s$ [mmol/g]	$K_e$ [l/mmol]	$r^2$
PFOS	0,42	69,00	0,94

**Tabelle 26: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS auf Amberlite IRA 400 aus gepufferter wässriger Lösung nach [137]**

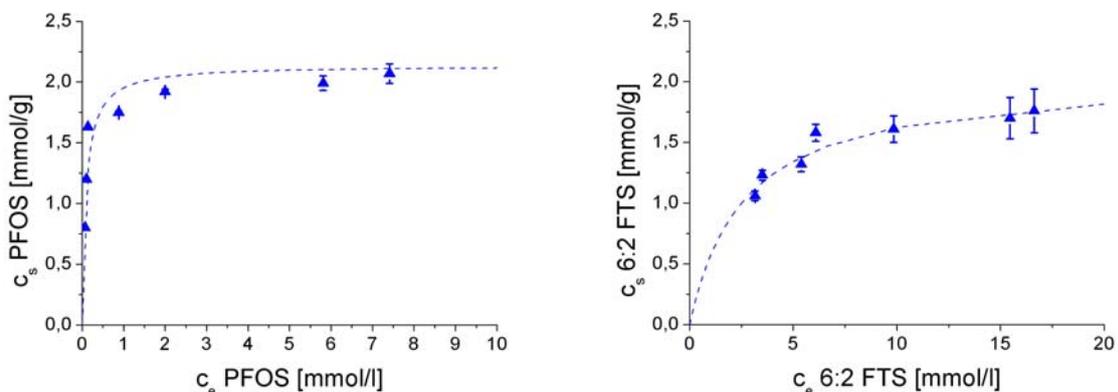
Es ist bemerkenswert, dass von den vorhandenen 2 mmol Chromat maximal die Hälfte nach 24 Stunden in der Lösung wieder gefunden wird. Das übrige Chromat verbleibt über die Sättigungskonzentration der Tenside hinaus auf den Adsorbentien. Aus den Herstellerangaben geht hervor, dass MP62 2,7 mmol/g Ladungen trägt (vgl. Tabelle 16, Kapitel 3.2.2). Es wurde ein Gramm Ionentauscher eingesetzt, sodass bei der Adsorption von etwa 2 mmol Tensid auf MP62 weitere Kapazitäten zur Adsorption von Chromaten zur Verfügung stehen. Die Kapazität von MP64 hingegen wird mit 2,0 mmol/g angegeben (vgl. Tabelle 16,

Kapitel 3.2.2) und sollte somit mit der Adsorption von 2 mmol PFT bereits erschöpft sein. Sofern die Herstellerangaben nicht deutlich unterschätzt sind, deutet dies wiederum auf die Beteiligung von unpolaren Wechselwirkungen an der Adsorption hin.

Der Einsatz einer konstanten Ausgangskonzentration von Chrom(VI)trioxid erlaubte einen Einblick in die relativen Affinitäten von PFT in Gegenwart von Chrom. Dieses Vorgehen hat jedoch zur Folge, dass der Adsorption der Tenside keine konstante Konzentration von Chromsäure in der Lösung gegenüber steht. Aus diesem Grund wurde in der folgenden Versuchsreihe eine Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$  (2 mmol/50 ml) eingestellt (vgl. Kapitel 5.2.3 und Abbildungen 68 und 69, Kapitel 6.1). Die Gleichgewichtsbedingungen entsprechen damit denen aus Vorlage III bei der kontinuierlichen Badreinigung (Kapitel 3.2.2.1). Die Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 (Abbildung 38) und MP64 (Abbildung 39) in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$  zeigen erneut die höhere Affinität des PFOS gegenüber dem 6:2 FTS.



**Abbildung 38:** Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .



**Abbildung 39:** Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP64 in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

Die Langmuir-Koeffizienten aus diesem Versuch sind in Tabelle 27 aufgeführt. Auffällig ist, dass die Gleichgewichtskonstanten  $K_e$  im Vergleich zur vorherigen Versuchsreihe, bedingt durch den höheren Chromatgehalt der Lösungen, erneut gesunken sind. Hingegen wird die maximale Oberflächenkonzentration der Tenside durch die höhere Chromatkonzentration in Lösung kaum beeinträchtigt.

<b>Langmuir Koeffizienten 2. Versuchsreihe</b>			
<b>MP62</b>	$N_s$ [mmol/g]	$K_e$ [l/mmol]	$r^2$
PFOS	1,94	10,90	0,59
6:2 FTS	2,74	0,19	0,93
<b>MP64</b>	$N_s$ [mmol/g]	$K_e$ [l/mmol]	$r^2$
PFOS	2,14	10,41	0,87
6:2 FTS	2,06	0,38	0,92

**Tabelle 27: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 und MP64 bei einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .**

Lediglich im Fall der Adsorption von 6:2 FTS auf MP62 wird eine Erhöhung der maximalen Oberflächenkonzentration durch den Langmuir-Koeffizienten  $N_s$  angezeigt. Der Vergleich des Langmuir-Fits mit den Messwerten (Abbildung 38) spricht hier jedoch für eine Überschätzung durch das Modell. Signifikante Unterschiede der beiden Anionentauscher bei der Adsorption der Tenside sind nicht zu erkennen.

Die Messwerte zeigen in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung mit dem Langmuir-Modell. Insbesondere bei den Anionentauschern sind jedoch teilweise deutliche Abweichungen, ausgedrückt durch geringe Korrelationskoeffizienten  $r^2$ , zu beobachten. Ein Grund für diese Abweichungen liegt darin, dass die grundlegenden Bedingungen für dieses Modell nur teilweise erfüllt werden. Das Langmuir-Modell geht von einer einheitlichen Struktur des Adsorbermaterials aus, die jedoch für die eingesetzten porösen Materialien nicht gegeben ist. In einigen Experimenten konnten zudem Hinweise auf die Beteiligung von unpolaren Wechselwirkungen zwischen der Perfluoralkylkette der Tenside und der Adsorbermatrix erhalten werden. Die Möglichkeit, dass die Tenside sowohl ionische als auch hydrophobe Bindungen eingehen spricht gegen die geforderte Äquivalenz aller

Adsorptionsplätze. Ebenso ist die Bindung der Tenside untereinander in Doppelschichten oder Mizellen denkbar [137], durch die eine Mehrfachbelegung von Adsorptionsplätzen möglich wird. Der Beitrag von unpolaren Wechselwirkungen wird jedoch als Hauptgrund für die Abweichungen vom idealen Verhalten angesehen [300]. Das Langmuir Modell erlaubt in diesem Fall somit keine exakte Bestimmung von  $K_e$  und  $N_s$ , weil es den Einfluss der hydrophoben Adsorption nicht berücksichtigt. Es ist jedoch geeignet, das tendenzielle Verhalten der PFT auf den verschiedenen Adsorbentmaterialien sowie die Einflüsse der verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen zu beschreiben.

Der Vergleich der Adsorptionsisothermen zeigt, dass die Aktivkohle nur bedingt für den Einsatz in Prozesswässern der Galvanik geeignet ist. Bei der kontinuierlichen Badreinigung ist zwar eine schnelle Aufnahme von geringen Mengen aller Tenside durch die Aktivkohle möglich, jedoch zeigen die Ionentauscher, speziell bei der Adsorption von PFOS, deutlich höhere Kapazitäten und Affinitäten als die Aktivkohle.

#### **3.2.2.3 Technikumsversuche**

In den Experimenten zur kontinuierlichen Badreinigung sowie aus der Messung der Adsorptionsisothermen (vgl. Kapitel 3.2.2.1 und 3.2.2.2) wurde beobachtet, dass PFOS eine verhältnismäßig hohe Affinität zu den Adsorbentmaterialien, insbesondere zu den Ionentauschern, zeigt. Aus diesem Grund wird PFOS als besonders geeignet angesehen, um durch Adsorption aus den Prozessbädern der Galvanik entfernt zu werden.

Zur Erprobung der Adsorption von größeren Mengen an PFOS konnte eine Versuchsanlage im Technikumsmaßstab genutzt werden. In einem 50 l Becken wurden an Werktagen 2,5 g der technischen PFOS-Formulierung zudosiert (entspricht 2,0 g PFOS-Anion). Die Dosierung erfolgte über einen Zeitraum von zwei Wochen. Zusätzlich wurden dem Becken in der ersten Woche täglich 100 g Chrom(VI)trioxid zugesetzt. Der tägliche Eintrag an PFOS entspricht damit etwa dem zehnfachen Tageseintrag, der in einem Spülbad der Galvanik zu erwarten ist (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Die Konzentration von Chromat steigt hingegen lediglich um das dreifache der zu erwartenden Tagesmenge. Die erhöhten Einträge sollen das Verhalten der Anlage unter Extrembedingungen darstellen. Das Becken war mit einer Druckluftbelegung ausgestattet, durch die eine gleichmäßige Durchmischung erreicht werden sollte. Mit einer Pumpe wurden stündlich 25 l aus dem Becken im Aufstrom durch eine mit dem Adsorbent gefüllte Kartusche geleitet. Als Adsorbentmaterialien kamen MP64 als Anionentauscher und ein Aktivkohlegranulat (Granucol WS, C.H. Erbslöh KG, Krefeld) zum

Einsatz. Die Dosierung von  $\text{CrO}_3$  und PFOS erfolgte stets direkt nach der ersten Probennahme am Tag. Nach einer halben Stunde wurde die zweite Probe entnommen. Tabelle 28 gibt einen Überblick über die experimentellen Parameter.

Experimentparameter Technikum		
Volumen Becken:	50 l	
Volumen Adsorber:	0,5 l	
Pumprate:	25 l/h	
tägliche Dosierung:	1. Woche	2. Woche
$\text{CrO}_3$ :	100 g	-
PFOS techn:	2,5 g	2,5 g

Tabelle 28: Experimentparameter der Technikumsversuche.

Sowohl Anionentauscher als auch Aktivkohle können Teile des eingetragenen Chromats binden, wie aus den Verläufen der Chromkonzentration in den Versuchsbecken ersichtlich ist (Abbildung 40). Der tägliche Eintrag von Chromat in das Versuchsbecken übersteigt jedoch die Kapazität der Materialien, so dass mit dem ersten Tag ein stetiger Anstieg der Chromkonzentration zu beobachten ist. In der zweiten Woche erfolgte keine Zugabe von  $\text{CrO}_3$ , so dass die Chromkonzentration weitestgehend konstant bleiben sollte.

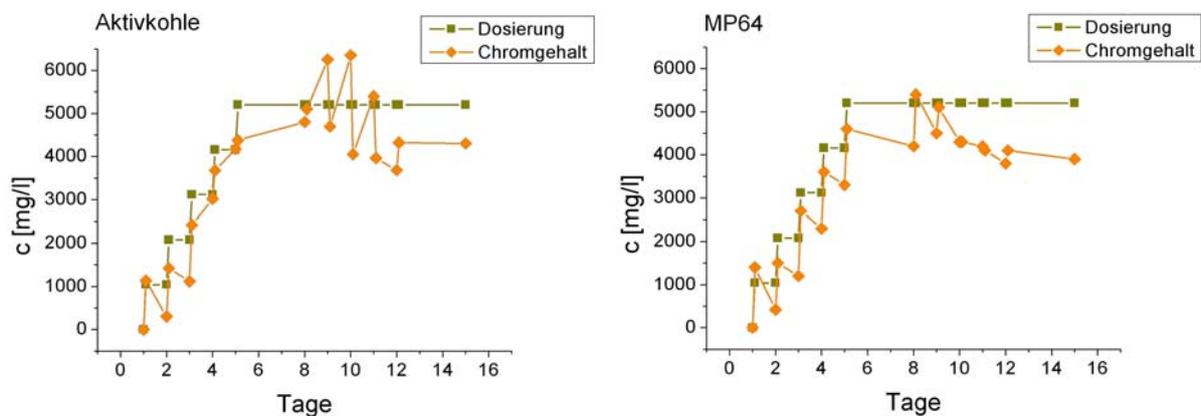
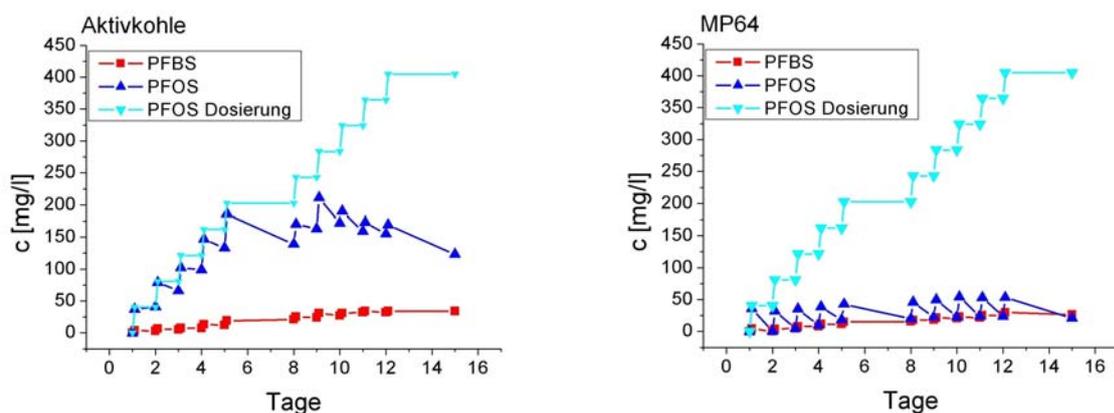


Abbildung 40: Verlauf der Chromkonzentrationen im Versuchsbecken im Vergleich mit der dosierten Menge.

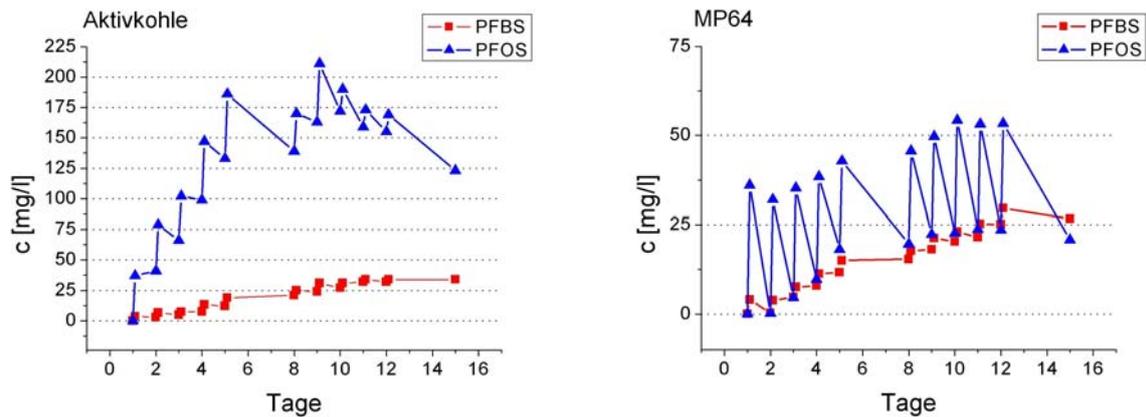
Der Verlauf der Chromatgehalte beim Einsatz der Aktivkohle folgt gerade bei höheren Konzentrationen nicht dem periodischen Verlauf von Eintrag und teilweiser Adsorption, der bei Verwendung des Anionentauschers zu beobachten ist. Aus diesem ungleichmäßigen Verlauf der Chromkonzentration, der zudem auch in der zweiten Woche zu beobachten ist, wird geschlossen, dass die Adsorption der Chromate auf der Aktivkohle reversibel ist. Der Chromatgehalt im Versuchsbecken ist bei beiden Adsorbent nach zwei Wochen niedriger als die hinzu dosierte Menge. Daraus kann abgeleitet werden, dass beide Materialien in der Lage sind, einen Teil der Chromate zu binden. Für MP64 kann aus den Herstellerdaten (Tabelle 16, Kapitel 3.2.2) und einer Schüttdichte von 660 g/l abgeleitet werden, dass die zudosierte Menge an Chrom der achtfachen Kapazität des Ionentauschers entspricht.

In Abbildung 41 sind die gemessenen PFT-Gehalte in den Versuchsbecken der hinzudosierten Menge an PFOS gegenüber gestellt.



**Abbildung 41: Vergleich der PFT-Gehalte im Versuchsbecken mit der dosierten Menge an PFOS**

Die Darstellung zeigt, dass die Aktivkohle in der ersten Woche kaum PFOS adsorbiert hat. Erst in der zweiten Woche ist ein Rückhalt des PFOS zu erkennen. Die Endkonzentration nach zwei Wochen liegt hier bei ca. 31 % der eingetragenen Gesamtmenge. Die Darstellung zeigt zudem, dass PFOS in hohem Maße auf dem Anionentauscher adsorbiert wird. Die periodische Folge von Dosierung und Adsorption ist in den Messwerten sehr gut zu erkennen. Verglichen mit der eingetragenen Menge an PFOS wird eine Endkonzentration nach zwei Wochen von ca. 5 % der Gesamtmenge erreicht. Dies entspricht einer Belegung des Anionentauschers von etwa sechs Prozent. Eine genauere Betrachtung der Messwerte in Abbildung 42 zeigt eine geringe Adsorption von PFOS auf der Aktivkohle im Verlauf der ersten Woche.



**Abbildung 42: Verlauf der Messwerte von PFOS und PFBS bei der Adsorption mit MP64 und Aktivkohle im Technikumsversuch**

Dies kann mit einer leicht reversiblen PFOS-Aktivkohle-Bindung erklärt werden. Der stetige Anstieg der Chromatkonzentration führt zu einer schnellen Verdrängung des PFOS von den Adsorptionsplätzen. Erst in der zweiten Woche, mit dem Ende der Chromsäurezugabe, wird ein signifikanter Teil des PFOS gebunden. Dies ist möglich obwohl zu diesem Zeitpunkt weiterhin Chromat in dem Versuchsbecken vorhanden ist. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Adsorption des PFOS gegenüber dem Chromat zwar leicht begünstigt ist, das Gleichgewicht aber empfindlich genug ist, um durch Veränderungen des Chromatgehalts direkt beeinflusst zu werden. Die Adsorption von PFOS auf MP64 zeigt einen stetigen Anstieg der Gleichgewichtskonzentration in der ersten Woche. In der zweiten Woche bleibt die Gleichgewichtskonzentration im Becken jedoch weitestgehend konstant. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich ein Resultat der steigenden Chromatgehalte, durch deren Konkurrenz mehr PFOS in Lösung verbleibt (vgl. Kapitel 3.2.2.1 und 3.2.2.2). Die Daten zeigen, dass eine nahezu vollständige Adsorption von PFOS mit einem Anionentauscher auch über einen längeren Zeitraum möglich ist. Gleichzeitig kann gezeigt werden, dass Aktivkohle kein geeignetes Mittel ist, um PFOS in einem längerfristigen Prozess aus Spülbädern der Galvanik zu entfernen. Die Bindung des PFOS auf Aktivkohle wird sehr viel stärker durch anwesende Chromate beeinflusst, als es bei dem Ionentauscher der Fall ist.

Weder mit dem Anionentauscher noch mit der Aktivkohle ist ein effektiver Rückhalt von PFBS möglich. Die Messwerte entsprechen weitestgehend den Einträgen, die aus dem technischen PFOS-Produkt zu erwarten sind. Mit MP64 wird eine Endkonzentration von PFBS von  $27 \pm 6$  mg/l, mit Aktivkohle eine Endkonzentration von  $34 \pm 8$  mg/l erreicht. Verglichen mit einer erwarteten Konzentration von 35 mg/l entspricht dies einem Anteil von 77 % bzw. 99 % der Gesamtmenge. Somit kann PFBS nicht durch die untersuchten Verfahren

zur Adsorption aus galvanischen Prozesswässern entfernt werden. Dies ist problematisch, weil PFBS in den gängigen PFOS-Formulierungen enthalten ist (vgl. Kapitel 3.2.1.3). Der weitere Einsatz von PFOS sowie die Verfahren zur Entfernung aus den Prozessbädern sind nur dann sinnvoll, wenn PFOS in Reinform eingesetzt wird.

### 3.2.3 Reinigungsstrategie

Die Untersuchungen zur Adsorption der PFT haben ergeben, dass die Adsorption der Tenside auf Aktivkohle und Ionentauschern möglich ist. Die Adsorptionsisothermen (Kapitel 3.2.2.2) und die Versuche im Technikumsmaßstab (Kapitel 3.2.2.3) konnten zudem zeigen, dass die Ionentauscher der Aktivkohle hinsichtlich ihrer Kapazität überlegen sind. Die Ionentauscher sind somit besonders geeignet, um eine wirtschaftliche PFOS-Eliminierung im Teilstrom zu erzielen. Dadurch wäre der Einsatz von PFOS in der Galvanik weiterhin möglich, wenn der Eintrag in den Abwasserstrom durch Adsorption minimiert wird. Der Einsatz von PFBS und 6:2 FTS stellt hingegen ein Problem dar. Beide Tenside zeigen deutlich niedrigere Affinitäten als das PFOS, wodurch sie nur in geringerem Umfang durch Adsorption aus den Prozesswässern eliminiert werden können. Im Fall des 6:2 FTS haben sich zudem Hinweise auf einen Abbau im Verchromungsprozess ergeben (Kapitel 3.4.3), durch den fluorierte Abbauprodukte entstehen. Die Vielzahl der Abbauprodukte macht eine sehr viel komplexere Reinigungsstrategie nötig. Eine vollständige und wirtschaftliche Reinigung der Prozesswässer von fluorierten Verbindungen wird so nahezu unmöglich. In Bezug auf die Eliminierung aus dem Teilstrom der Verchromung kann das 6:2 FTS somit nicht als Alternative zum PFOS angesehen werden. Ein ähnliches Problem ergibt sich aus dem Einsatz von PFBS in technischen PFOS-Formulierungen (Kapitel 3.2.1.3). PFBS wird kaum durch Ionentauscher oder Aktivkohle zurückgehalten, was in den Technikumsversuchen besonders deutlich wurde (Kapitel 3.2.2.3). Dadurch wird ein weiterer PFT-Eintrag in den Abwasserstrom und Gewässer erfolgen. PFOS hingegen konnte in diesem Versuch aus einer Matrix von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$  zu 95 % durch Adsorption eliminiert werden. Somit kann nur durch den Einsatz von PFOS in reiner Form eine sichere Nutzung von PFT in der Galvanik gewährleistet werden.

### 3.3 Recycling von PFT nach Adsorption

Durch die Adsorption von PFOS auf Ionentauschern kann der Eintrag in den Abwasserstrom minimiert werden. Ein sicheres Verfahren setzt voraus, dass die beladenen Adsorber anschließend einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden, um die adsorbierten Tenside endgültig abzubauen. Eine weitere Option stellt das Recycling der Tenside dar. Durch eine Rückgewinnung können die benötigten Mengen reduziert und ein geschlossener Stoffkreislauf erreicht werden. Die Regeneration von Ionentauschern erfolgt in der Regel mit zwei Bettvolumen Natronlauge. Dabei werden auf schwach basischen Anionentauschern die tertiären Amine deprotoniert und die adsorbierten Anionen von dem Adsorber gelöst. Auf quarternären Aminen erfolgt eine Verdrängung durch den Überschuss an Hydroxyd-Ionen. Carter und Farrell [141] konnten zeigen, dass eine solche Regeneration im Fall von PFOS nicht gelingt. Dieser Befund wird auf die Fällung des wenig löslichen PFOS-Natriumsalzes zurückgeführt, das an der Adsorberphase verbleibt. Die PFOS-Alkalisalze sind hingegen in organischen Lösungsmitteln besser löslich. In einem ersten Versuch wurde deshalb die Elution von PFOS mit Methanol untersucht. Dazu wurde ein Gramm des Ionentauschers MP64, der mit 1,0 g PFOS beladen wurde, nacheinander mit jeweils 200 ml Wasser, Methanol, 2 M Natronlauge und weiteren 200 ml Methanol gespült. Die 200 ml Spülphasen wurden in Fraktionen zu viermal 50 ml eingeteilt und einzeln beprobt. Die erste Fraktion zeigte jeweils die höchsten PFOS-Gehalte, die in den folgenden Fraktionen stetig abnahmen. Der Einsatz von Wasser und Methanol diente dazu, lediglich unpolar gebundene Tenside zu erfassen. Da weder Wasser noch Methanol eine Kompensation der Ladung ermöglichen, sollten ionisch gebundene Tenside auf dem Anionentauscher verbleiben. Die PFOS-Gehalte in den gesammelten Phasen sind in Tabelle 29 gezeigt.

Elutionsmittel	PFOS [mg]
1) Wasser	46,5 +/- 10,2
2) Methanol	144,3 +/- 31,7
3) 2 M Natronlauge	1,1 +/- 0,2
4) Methanol	416,7 +/- 91,7

**Tabelle 29: PFOS-Gehalte in den Spülphasen (jeweils 200 ml) bei der Elution von 1,0 g PFOS / g MP64.**

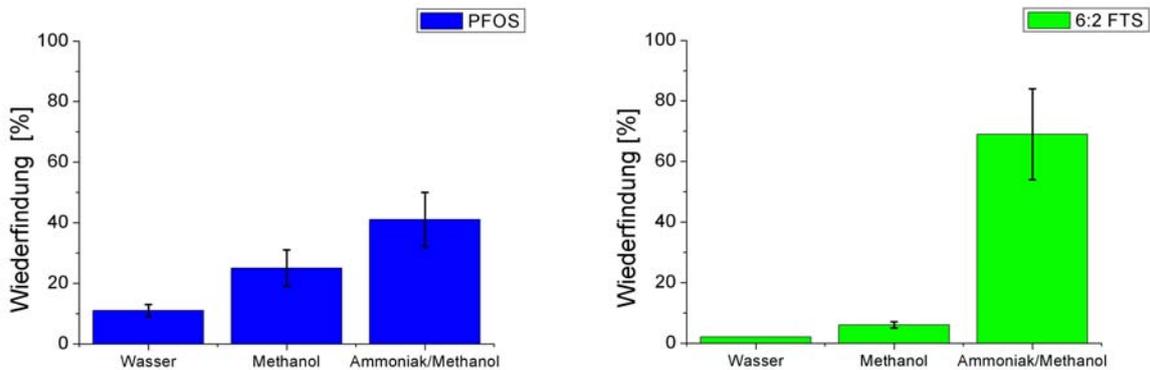
Nach dem Spülen des Ionentauschers mit Wasser und Methanol konnte in der Summe etwa 20 % der gesamten adsorbierten PFOS-Menge gefunden werden. Die folgende Elution mit Natronlauge setzte kein weiteres PFOS frei. Dies bestätigt die Ergebnisse von Carter und Farrell, sodass auch hier ist von einem Aussalzen der Tenside auszugehen ist [141,310]. Das anschließende Spülen mit Methanol setzt hingegen eine große Menge PFOS frei und bestätigt somit die bessere Löslichkeit der Alkali-Salze in Methanol. Insgesamt konnte mit der gewählten Spülprozedur somit > 60 % des PFOS von dem Ionentauscher entfernt werden.

#### 3.3.1 Elution von PFT

PFOS kann durch eine konventionelle Behandlung mit Natronlauge nicht von dem Ionentauscher gelöst werden (vgl. Kapitel 3.3). Durch Elution mit Methanol nach der Deprotonierung des Anionentauschers kann jedoch ein großer Teil der adsorbierten Tenside in der Spüllösung gefunden werden. Daher wurde die Verwendung eines Natrium-freien Systems unter Einsatz von ammoniakalischem Methanol untersucht. Die Elution erfolgte nacheinander mit 100 ml Wasser, 150 mL Methanol und 250 ml einer Mischung von konz. Ammoniak in Methanol (1/9, v/v). Die einzelnen Phasen wurden in Aliquote zu jeweils 50 ml aufgeteilt, die nach Elution einzeln aufgefangen und beprobt wurden. In allen Fällen erfolgte bei einem Wechsel des Elutionsmittels stets ein sprunghafter Anstieg in der PFT-Konzentration, der in den folgenden Aliquoten deutlich abnahm (vgl. Tabellen 39-41, Kapitel 6.1). Dieses Vorgehen hat gegenüber der direkten Elution mit ammoniakalischem Methanol den Vorteil, dass zwischen hydrophober und ionischer Bindung der Tenside unterschieden werden kann. Die Reihenfolge der Elutionsmittel richtet sich nach der theoretisch erwarteten Elutionskraft. Obwohl Wasser die geringste Elutionskraft besitzt, wird ein kleiner Teil der unpolar gebundenen Tenside gelöst. Durch die Verwendung von Methanol sollen die unpolar gebundenen Tenside in größerem Umfang gelöst und eluiert werden. Das ammoniakalische Methanol dient der Deprotonierung der tertiären Ammonium-Gruppen und der anschließenden Elution vom Adsorber. Tenside die an quarternären Amininen gebunden sind können durch Hydroxid-Ionen von den Adsorptionsplätzen verdrängt werden. Ein ähnliches System wurde von Taniyasu et al. zur sequentiellen Elution verschieden polarer Tenside von WAX-Kartuschen bei der SPE eingesetzt [184] (vgl. Kapitel 1.2.6).

Die Elution erfolgte von Acticarbone und beiden Ionentauschern, die zuvor mit PFOS bzw. 6:2 FTS in Gegenwart von 50 ml einer Lösung von 4,0 g/l CrO<sub>3</sub> beladen wurden. Die adsorbierten Tensidmengen entsprechen etwa 1/10 der Kapazität der Ionentauscher. Die

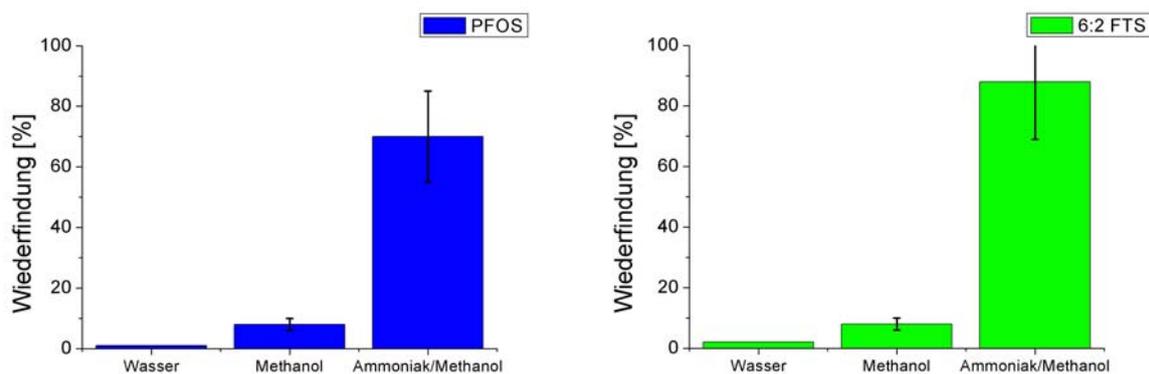
Beladung erfolgte durch Schütteln der Reaktionsgefäße für 24 Stunden. Die Oberflächenkonzentration der Tenside wurde durch Messung des in Lösung verbliebenen Gehaltes bestimmt (vgl. Kapitel 5.2.3). In Abbildung 43 sind die Wiederfindungen in den Spülphasen nach Elution von Acticarbone dargestellt.



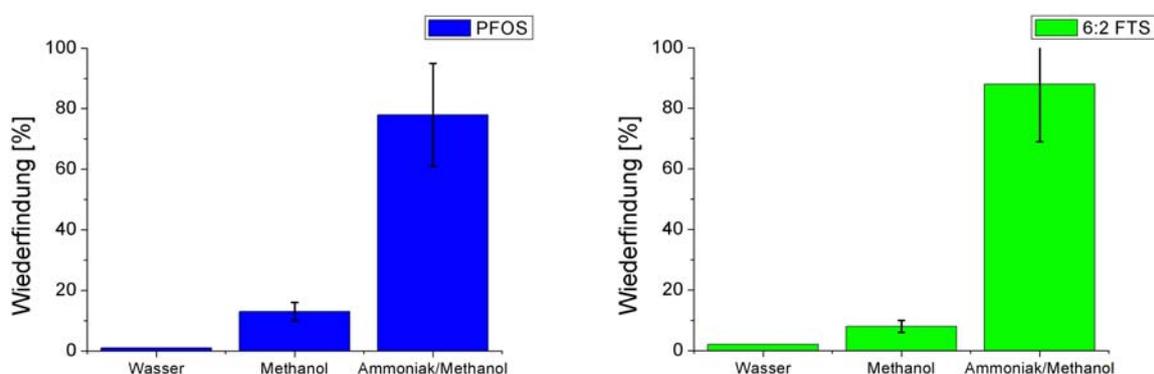
**Abbildung 43: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (0,18 mmol/g) und 6:2 FTS (0,15 mmol/g) nach Elution von Acticarbone mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol.**

Bei der Aktivkohle fällt auf, dass ein Großteil des gebundenen PFOS bereits bei der Elution mit Wasser und Methanol gelöst wird, wohingegen 6:2 FTS erst unter Verwendung von ammoniakalischem Methanol eluiert wird. Diese Beobachtung stützt die in Kapitel 3.2.2.2 gemachten Annahmen hinsichtlich der Anteile von unpolare zu ionischer Bindung bei der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf Aktivkohle. Diese Annahmen beruhen darauf, dass PFOS aufgrund seiner unbeweglichen Struktur nicht in die Mikroporen der Aktivkohle eindringen kann. Dadurch wird der Zugang zu ionischen Funktionen z.T. verhindert und die weitere Adsorption erfolgt hauptsächlich durch unpolare Wechselwirkungen. Die Wiederfindung beider Tenside in allen Spülphasen beträgt 77 - 81 % der Gesamtmenge.

Auf den Ionentauschern MP62 (Abbildung 44) und MP64 (Abbildung 45) binden die Tenside hingegen hauptsächlich durch ionische Wechselwirkungen. Die makroporöse Struktur erlaubt einen guten Zugang zu den Funktionen des Ionentauschers. So werden lediglich 8-16 % der Tenside durch hydrophobe Wechselwirkungen adsorbiert. Die Wiederfindung über alle Phasen beträgt 80-99 %. Die Elution mit ammoniakalischem Methanol kann somit als geeignete Methode zu Elution der PFT angesehen werden.

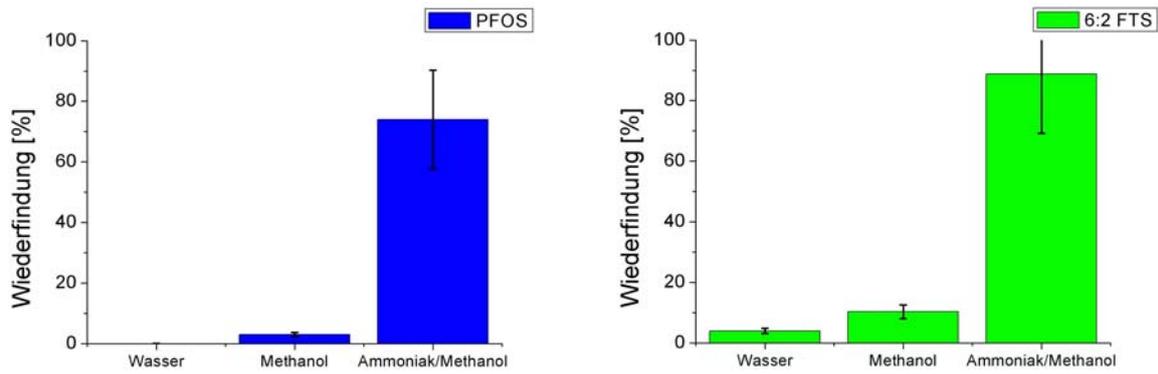


**Abbildung 44: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (0,16 mmol/g) und 6:2 FTS (0,18 mmol/g) nach Elution von MP62 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol.**

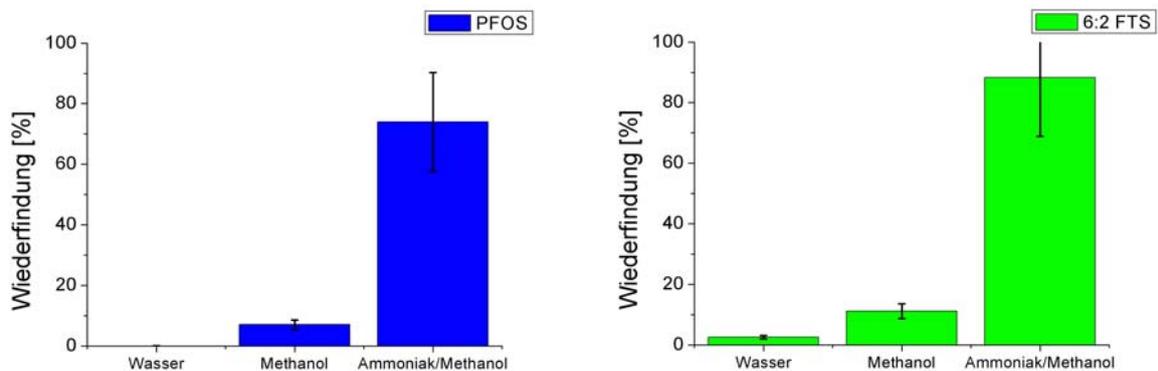


**Abbildung 45: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (0,17 mmol/g) und 6:2 FTS (0,19 mmol/g) nach Elution von MP64 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol.**

Weil die Ionentauscher im Gegensatz zur Aktivkohle höhere Beladungen erlauben, wurde in einer weiteren Versuchsreihe die Elution bei einer PFT-Beladung der Ionentauscher von etwa 75 % ihrer Kapazität untersucht. Die Wiederfindungen nach Elution von MP62 (Abbildung 46) und MP64 (Abbildung 47) zeigen, dass erwartungsgemäß auch bei höherer Belegung der Ionentauscher die Bindung vorwiegend ionisch erfolgt. So wird mit Wasser und Methanol lediglich ein Anteil von 3-8 % unpolare gebundenem PFOS gefunden, wohingegen der unpolare Anteil des 6:2 FTS bei 9-15 % liegt. Die höheren unpolaren Anteile des 6:2 FTS bei der Bindung an Ionentauschern wurden bereits in Kapitel 3.2.2.2 vermutet. Dort wurde durch eine geringere Verdrängung von Chromaten auf die umfangreicheren unpolaren Wechselwirkungen im Vergleich zum PFOS geschlossen. Die Wiederfindungen nach Elution von den Ionentauschern liegen zwischen 77 und 103 Prozent, sodass die verwendeten Volumina als ausreichend für eine praktikable Rückgewinnung angesehen werden können.



**Abbildung 46: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (1,5 mmol/g) und 6:2 FTS (1,3 mmol/g) nach Elution von MP62 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol.**

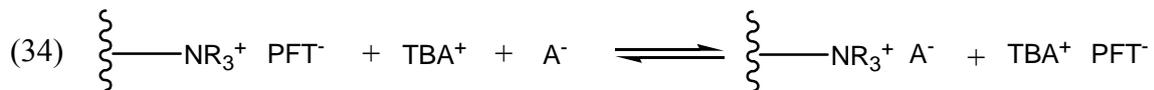


**Abbildung 47: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (1,6 mmol/g) und 6:2 FTS (1,4 mmol/g) nach Elution von MP64 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol.**

Da die Elutionskraft der Lösungsmittel von Wasser zu ammoniakalischem Methanol ansteigt, ist zudem davon auszugehen, dass die Rückgewinnung mit vergleichbaren Wiederfindungsraten der PFT ebenfalls gelingt, wenn die Elution ausschließlich mit ammoniakalischem Methanol erfolgt. Vor einer Wiederverwendung der Tenside müssen jedoch Ammoniak und Methanol entfernt werden. In Prozesswässern der Galvanik erfolgt zudem stets eine Adsorption von Chromaten, die mit dieser Methode ebenfalls eluiert werden. Somit sind Nebenreaktionen, wie die Oxidation von Methanol durch die Chromate denkbar. Damit eventuell vorhandene Reaktionsprodukte, wie z.B. Chrom(III), den Prozess nicht stören, müssen diese ebenfalls vor dem Recycling der Tenside abgetrennt werden.

### 3.3.2 Extraktion von PFT

Neben der Elution mit ammoniakalischem Methanol wurde der Einsatz eines mehrphasigen Systems zur Extraktion der PFT von den Adsorbentien untersucht. Die Verwendung von Ethylacetat soll, ähnlich der Methode zur Probenvorbereitung (vgl. Kapitel 3.1.3) eine Kontamination der PFT-haltigen organischen Phase durch anorganische Salze verhindern. Die Extraktion der Tenside in die Ethylacetat-Phase wird durch den Einsatz eines Ionenpaarreagens (Tetrabutylammonium-bromid, TBA) verbessert (Gleichung 34).



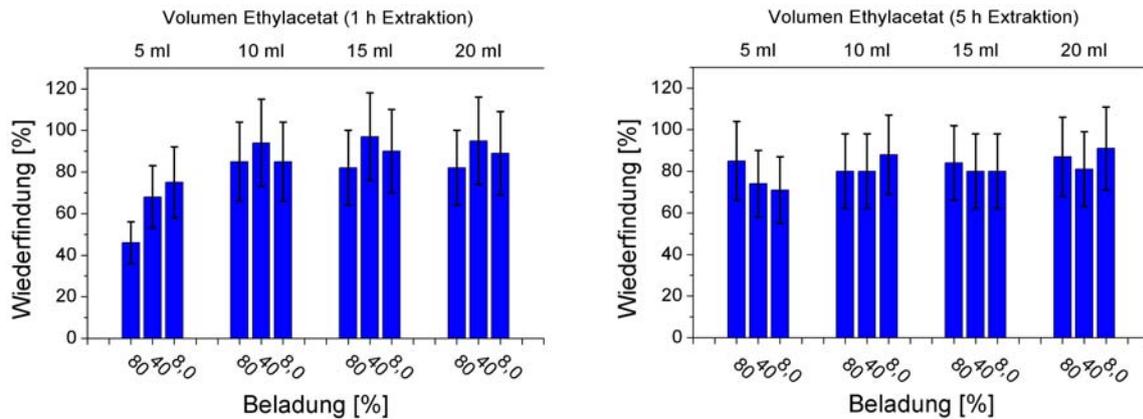
Mit dem Übergang des  $\text{TBA}^+\text{PFT}^-$ -Ionenpaares in die organische Phase wird das Gleichgewicht der Reaktion zur Seite der Produkte verschoben. Die Optimierung dieser Methode erfolgte mit MP64, der mit verschiedenen Mengen an PFOS beladen wurde. Die adsorbierten Mengen entsprachen etwa 8 %, 40 % und 80 % der Kapazität von MP64 (0,16-1,6 mmol/g). Die Bestimmung der adsorbierten PFOS-Menge erfolgte nach Beladung durch Messung des PFOS-Gehaltes in Lösung (vgl. Kapitel 5.2.3). In allen Proben wurde ein Gramm des mit Tensid und Chromat beladenen Ionentauschers in einem 50 ml Schraubdeckelgefäß mit 2 ml einer 1 M Natriumdisulfitlösung versetzt, um Chromat zu reduzieren. Anschließend wurden 0,2 g NaCl hinzugefügt, um die Trennung von wässriger und organischer Phase zu verbessern. Nach Zusatz von Ionenpaarreagenz und Ethylacetat wurden die Proben zur Extraktion in einen Rotationsmischer überführt (vgl. Kapitel 5.1.5):

In der ersten Versuchsreihe erfolgte die Extraktion in Gegenwart von 0,85 g Tetrabutylammonium-bromid (TBA) und verschiedenen Volumina von Ethylacetat. Nach dem Nernst'schen Verteilungssatz gilt für die Stoffverteilung zwischen zwei Phasen:

$$(35) \quad K_V = \frac{c_o}{c_u} \quad \begin{array}{l} K_V = \text{Verteilungskonstante} \\ c_o = \text{Konzentration in der oberen Phase} \\ c_u = \text{Konzentration in der unteren Phase} \end{array}$$

Somit kann durch Erhöhung des Extraktionsvolumens eine größere Stoffmenge entnommen werden. Der PFT-Gehalt in der Ethylacetat-Phase wurde nach einer Stunde und nach fünf

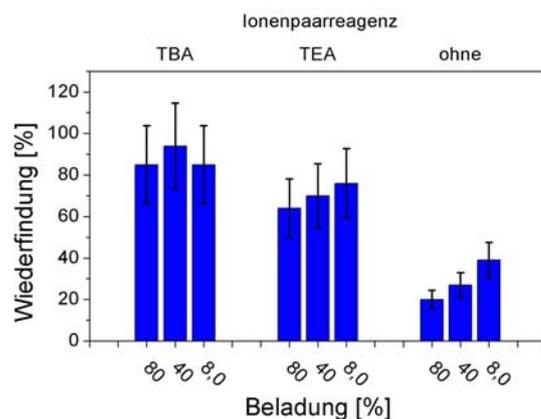
Stunden Extraktion bestimmt. Die Wiederfindungen, bezogen auf die adsorbierte Menge an PFOS, sind in Abbildung 48 dargestellt.



**Abbildung 48: Wiederfindungen nach Extraktion von PFOS in Abhängigkeit der Beladung, des eingesetzten Extraktionsvolumens und der Extraktionszeit (n=3).**

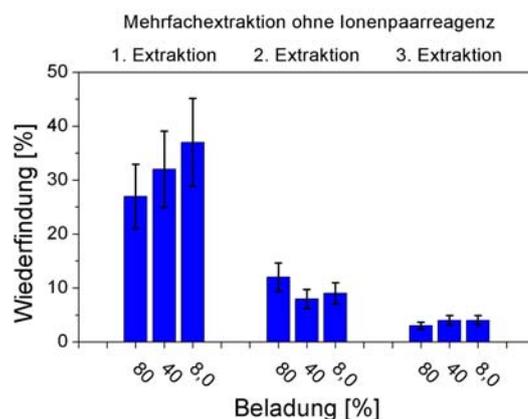
Bei der Extraktion mit 5 ml Ethylacetat werden nach einer Stunde relativ geringe Wiederfindungen erzielt. Zudem sinken die relativen Wiederfindungen bei höherer Beladung des Ionentauschers. Ab einem Volumen von 10 ml Ethylacetat ist jedoch kein weiterer Anstieg der Extraktionseffizienz zu erkennen. Auch nach fünf Stunden Extraktion kann keine Verbesserung erzielt werden. Somit kann ein Volumen von 10 ml Ethylacetat als optimale Menge für das Verfahren angesehen werden. Die Tatsache, dass die Extraktionseffizienz bei Verwendung von 5 ml Ethylacetat nach 5 Stunden steigt, zeigt jedoch, dass der Nernst'sche Verteilungssatz hier nur bedingt angewendet werden kann. Der Grund für dieses Verhalten kann sein, dass in diesem Fall keine ideal verdünnte Lösung vorliegt. Somit ist die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts nicht schnell und die Lage des Gleichgewichts wird nicht allein durch das Volumenverhältnis der Phasen bestimmt.

Im Weiteren wurde die Verwendung einer zum Tetrabutylammonium-bromid äquimolaren Menge von Tetraethylammonium-bromid (TEA, 0,53 g) als Ionenpaarreagenz untersucht. Auf diese Weise kann PFOS als Tetraethylammonium-Salz gewonnen werden, das bereits in vielen technischen Formulierungen enthalten ist [18]. Zudem wurde in einer weiteren Versuchsreihe zum Vergleich kein Ionenpaarreagenz eingesetzt. Die Extraktion erfolgte jeweils mit 10 ml Ethylacetat. Die Wiederfindungen nach einer Stunde Extraktion (Abbildung 49) zeigen, dass bei Verwendung von TBA etwa 10-20% mehr PFOS extrahiert wird als mit TEA. Im Gegensatz dazu liefert die Extraktion ohne Ionenpaarreagenz nur mäßige Ausbeuten von 20-40 %.



**Abbildung 49: Wiederfindungen nach Extraktion von PFOS bei Verwendungen von TBA und TEA bzw. ohne Einsatz eines Ionenpaarreagenzes (n=3).**

Bei mehrfacher Extraktion mit Ethylacetat ohne Ionenpaarreagenz sinken die Stoffmengen in den folgenden Extraktionsphasen erheblich (Abbildung 50).

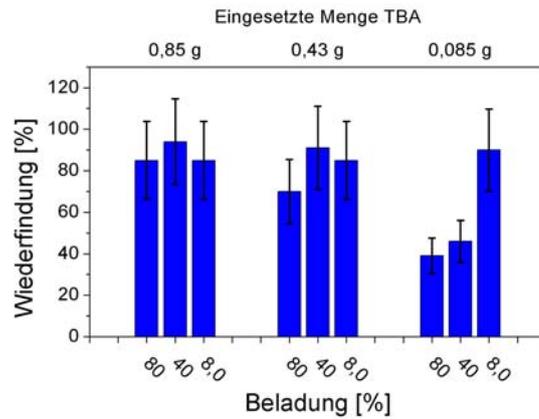


**Abbildung 50: Extraktionseffizienzen bei mehrfacher Extraktion mit Ethylacetat (n=3).**

Somit kann auch durch eine Mehrfachextraktion keine deutliche Verbesserung der Ausbeute erzielt werden. Der Einsatz eines Tetraalkylammonium-Salzes ist somit für eine effektive Extraktion von dem Ionentauscher wichtig.

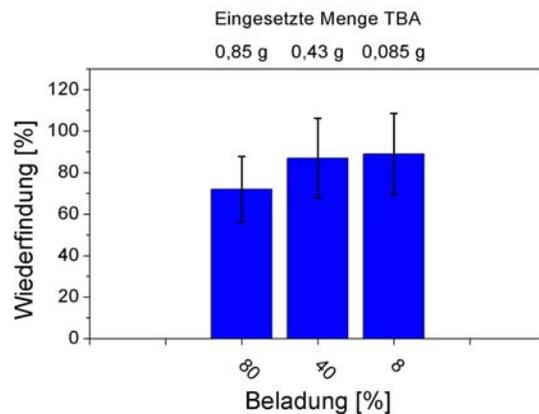
In den vorangegangenen Extraktionen wurden stets 0,85 g TBA eingesetzt, was bezogen auf die maximale Menge von PFOS von 1,6 mmol einem etwa 1,6-fachen Überschuss entspricht. Im Folgenden wurde die Menge von TBA den adsorbierten Mengen an PFOS angepasst. Die Wiederfindungen in der organischen Phase (Abbildung 51) zeigen, dass das Recycling von nicht vollständig beladenen Ionentauschern auch durch geringere Mengen an Ionenpaarreagenz möglich ist. Die Extraktionseffizienz sinkt jedoch, wenn das Ionenpaarreagenz im Unterschuss hinzudosiert wird. So kann bei bekannter Beladung der

Chemikalienbedarf des Recycling-Prozesses der adsorbierten PFOS-Menge angepasst werden.

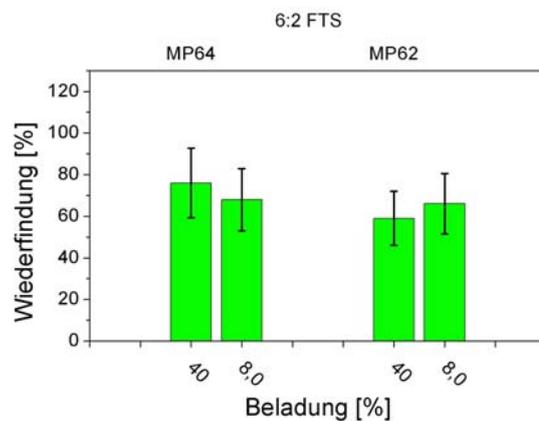


**Abbildung 51: Wiederfindungen unter Verwendung verschiedener Mengen an Tetrabutylammoniumbromid (n=3).**

Diese Methode kann ebenso für die Extraktion von MP62 als Ionentauscher genutzt werden (Abbildung 52). Auch die Verwendung von 6:2 FTS ist möglich (Abbildung 53).



**Abbildung 52: Wiederfindungen nach Extraktion verschiedener PFOS-Mengen von MP62 (n=3).**



**Abbildung 53: Wiederfindungen nach Extraktion verschiedener 6:2 FTS-Mengen von MP64/MP62 (n=3).**

Nach erfolgreicher Extraktion der Tenside mit Tetrabutylammonium-bromid kann die Ethylacetat-Phase entnommen werden, um die PFT und das Ethylacetat, z.B. durch Destillation, in Reinform zurückzugewinnen. Dabei werden die Tetrabutylammoniumsalze der Tenside als farbloser, gelartiger Rückstand erhalten. Eine wässrige Lösung dieses Rückstandes entspricht weitestgehend den technischen Formulierungen die bereits in der Praxis eingesetzt werden. Eine Rückführung der Tenside im Sinne einer Kreislaufschließung ist somit möglich.

#### **3.4 Oxidativer Abbau von 6:2 Fluortelomersulfonat**

Durch Adsorption und Recycling der PFT kann eine Kreislaufschließung erreicht werden. Eine endgültige Entsorgung der Tenside setzt jedoch voraus, dass diese vollständig abgebaut werden. Die Perfluoralkylsulfonsäuren haben sich jedoch als sehr resistent gegenüber Oxidationsverfahren erwiesen [145]. In einigen Arbeiten konnte hingegen der Abbau von Perfluorcarbonsäuren durch Oxidation mit Peroxodisulfat gezeigt werden [157-160] (vgl. Kapitel 1.2.5). In diesem Kapitel soll die Oxidation von 6:2 Fluortelomersulfonat mit Peroxodisulfat unter thermischer Aktivierung in einem Mikrowellenreaktor beschrieben werden. Nichtfluorierte Verbindungen können bereits bei Temperaturen von 75-115 °C innerhalb weniger Minuten vollständig abgebaut werden [316]. Wenn der unfluorierte Teil der Alkylkette durch Peroxodisulfat oxidiert wird [317,318], kann eine Carboxylgruppe entstehen, wodurch ein weiterer Abbau des Perfluoralkylrestes nach dem Schema der Perfluorcarbonsäuren möglich wird. Im Fall einer ungesättigten Fluortelomersäure konnte ein solcher Abbauweg bereits von Hori et al. gezeigt werden [319]. Das Schema des Abbaus der Perfluorcarbonsäuren mit Peroxodisulfat ist in Kapitel 1.2.5.1 dargestellt.

##### **3.4.1 Fluoridbilanz des oxidativen Abbaus von 6:2 Fluortelomersulfonat**

Der Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat wurde zunächst anhand einer Fluorid-Bilanz verfolgt. Dazu wurde eine 6:2 FTS-Stammlösung (0,12 mmol/l, 15 ml) mit einem Überschuss an Kaliumperoxodisulfat (1,0 g) versetzt und in einem Mikrowellenreaktor bei 75 °C bzw. 100 °C für jeweils 120 Minuten bzw. 180 Minuten erhitzt. Ähnliche Reaktionsbedingungen wurden bereits von Hori et al. zum Abbau von Perfluorcarbonsäuren eingesetzt [157]. Die Reaktionsgefäße wurden nach Abkühlen in Eiswasser geöffnet und der Fluoridgehalt

anschließend mit einer ionenselektiven Elektrode bestimmt (vgl. Kapitel 5.2.5). Bei vollständiger Mineralisierung werden unter den gewählten Bedingungen 2,89 mg/l Fluorid in der Probe erwartet. In Tabelle 30 sind die bestimmten Fluoridgehalte als absolute Werte und relativ zur maximalen Menge aufgeführt.

Reaktionsbedingungen	c(F <sup>-</sup> ) [mg/l]	c(F <sup>-</sup> ) [% maximal]
75 °C, 120 min	2,27 +/- 0,1	79 +/- 3
75 °C, 180 min	2,45 +/- 0,1	85 +/- 3
100 °C, 120 min	2,45 +/- 0,1	85 +/- 3
100 °C, 180 min	2,55 +/- 0,1	88 +/- 4
Fluorid maximal:	2,89 mg/l	

**Tabelle 30: Fluoridgehalte in den Proben nach Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat im Mikrowellenreaktor unter Variation von Temperatur und Zeit.**

Unter den gewählten Bedingungen wird 6:2 FTS zu maximal 88 % abgebaut. Die Fluoridgehalte zeigen, dass mit steigender Temperatur und längeren Reaktionszeiten höhere Abbauraten erzielt werden. Die Messwerte schließen sich jedoch in den Fehlergrenzen ein, so dass Abbaubedingungen von 100 °C und 120 Minuten im Folgenden als ausreichend angesehen werden. Die Abbauraten zeigen, dass ein mittlerer Abbau bis zur CF<sub>3</sub>-Gruppe des 6:2 FTS, jedoch keine vollständige Mineralisierung stattgefunden hat. Es wäre möglich, dass kurzkettige Verbindungen beim Erhitzen aus der wässrigen Phase verdampfen und somit nicht weiter abgebaut werden. Um die Reaktionsprodukte beim Fortschritt des Abbaus zu verfolgen, wurde 6:2 FTS mit verschiedenen Mengen an Kaliumperoxidisulfat aufgeschlossen. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 31 zu entnehmen. Der Fluoridgehalt der Proben steigt mit dem Zusatz von Peroxodisulfat (Tabelle 32). Ohne den Zusatz von Peroxodisulfat ist keine Freisetzung von Fluorid zu beobachten. Eine ausschließlich thermische Mineralisierung des 6:2 FTS kann somit ausgeschlossen werden. Inwiefern jedoch eine Oxidation am unfluorierten Teil des Moleküls stattgefunden hat, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden.

Reaktionsbedingungen Variation der Kaliumperoxodisulfat-Menge		
6:2 FTS Stammlösung:	0,10	mmol/l
Volumen:	20	ml
Temperatur:	100	°C
Reaktionszeit:	120	min

**Tabelle 31: Reaktionsbedingungen beim Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat im Mikrowellenreaktor unter Variation der zugesetzten Menge an Kaliumperoxodisulfat.**

K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [mg]	molarer Überschuss S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /6:2 FTS	c(F <sup>-</sup> ) [mg/l]			c(F <sup>-</sup> ) [% maximal]		
		-	+/-	-	-	+/-	-
0	0	-	+/-	-	-	+/-	-
7	12	5,4	+/-	0,21	22	+/-	1
13	24	5,6	+/-	0,22	23	+/-	1
33	61	6,8	+/-	0,27	27	+/-	1
65	120	7,6	+/-	0,30	31	+/-	1
130	241	10,4	+/-	0,41	42	+/-	2
325	602	13,7	+/-	0,54	55	+/-	2
651	1206	17,3	+/-	0,69	70	+/-	3

Fluorid maximal: 24,7 mg/l

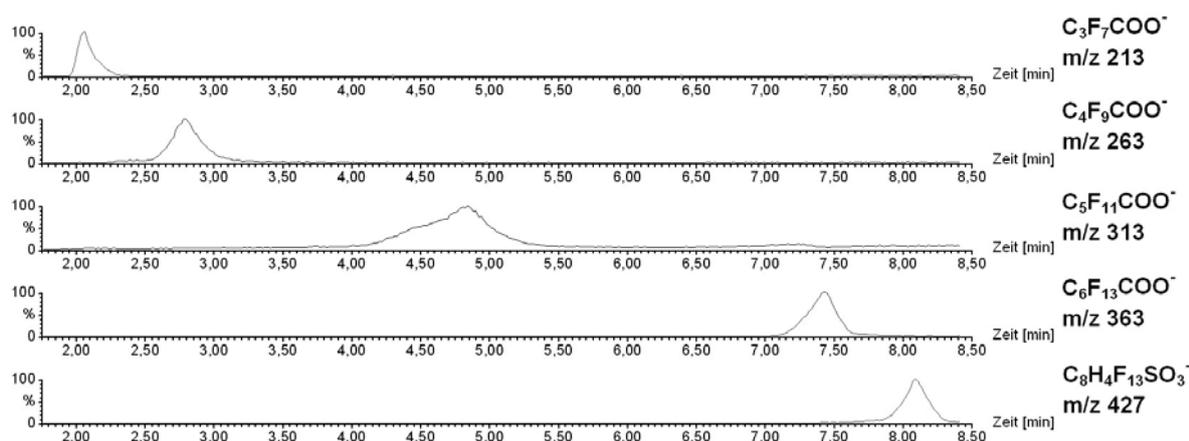
**Tabelle 32: Fluoridgehalte in den Proben nach Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat im Mikrowellenreaktor unter Variation der zugesetzten Menge an Kaliumperoxodisulfat.**

Für eine fortgeschrittene Mineralisierung sind sehr große molare Überschüsse von Peroxodisulfat nötig. So muss zur Verdopplung der Fluoridausbeute der Überschuss von Peroxodisulfat im Schnitt um das Zehnfache erhöht werden. Dies spricht für ein erhöhtes Aufkommen von Nebenreaktionen, wie der Reaktion der Sulfatradikale mit Wasser [320], nicht umgesetztem Peroxodisulfat [321] oder Radikalrekombinationen der Sulfatradikale untereinander [322]. Ein unvollständiger Abbau zur Identifizierung der Zwischenstufen kann jedoch im Folgenden durch den Zusatz von 7-325 mg Kaliumperoxodisulfat erreicht werden.

### 3.4.2 Identifizierung der Abbauprodukte mittels HPLC-QTOF-MS

Zur Probenvorbereitung wurde ein Teil der abgebauten Proben mit einer 1 mM Lösung von Tetrabutylammonium-bromid in Ethylacetat extrahiert (vgl. Kapitel 5.2.6). Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mittels HPLC-QTOF-MS analysiert. Die Trennung erfolgte auf einer C18-Umkehrphase (Waters Nova-Pak C<sub>18</sub> 2 x 150 mm, 4 μm) unter Verwendung eines Gradienten aus Methanol und 10 mM Ammoniumacetat-Lösung (vgl. Kapitel 5.1.1).

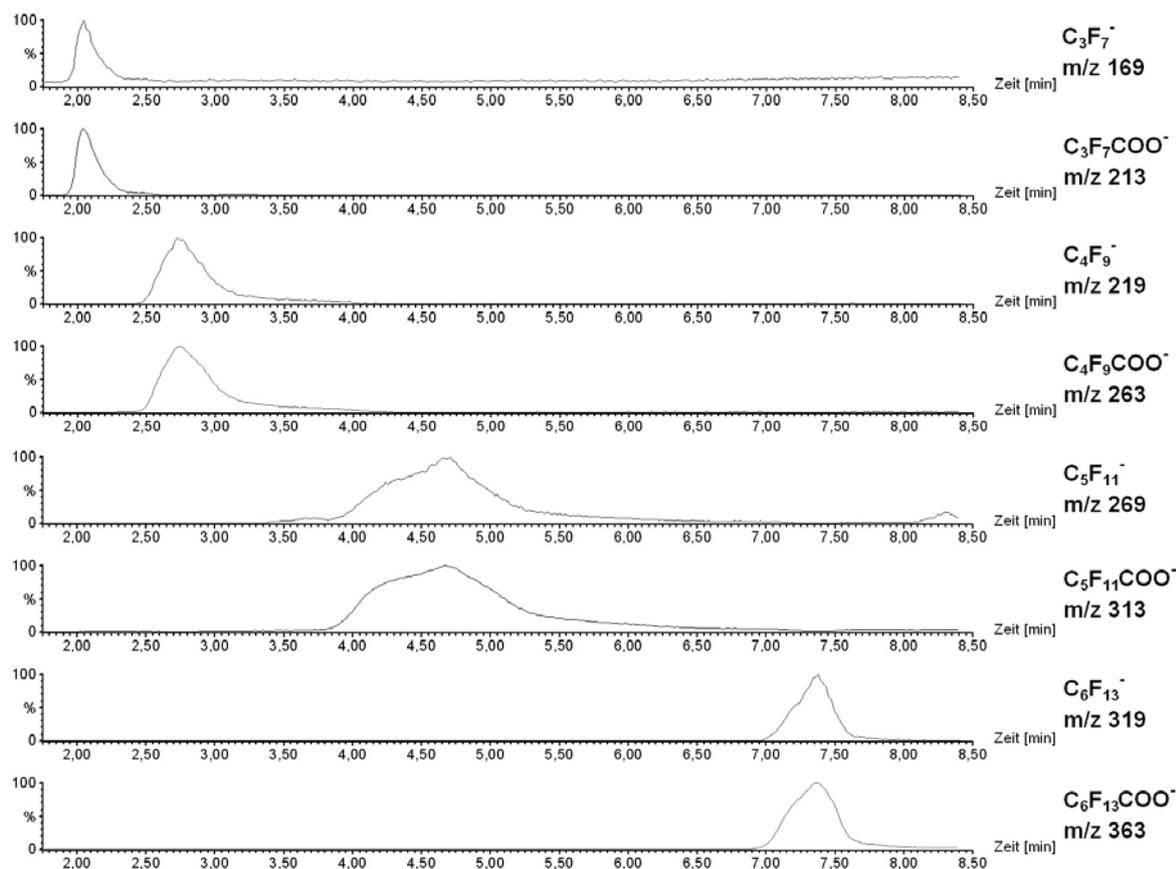
Bei allen Proben, die mit 7-325 mg Kaliumperoxodisulfat abgebaut wurden konnten neben einem Signal mit m/z-Verhältnis von 427, welches dem nicht umgesetzten 6:2 FTS entspricht, Signale mit m/z-Verhältnissen von 363, 313, 263 und 213 erhalten werden (Abbildung 54).



**Abbildung 54: Massenspektren der Abbauprodukte aus dem Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat.**

Diese m/z-Verhältnisse entsprechen den Massen der Perfluorcarbonsäuren, die bei einem stufenweisen Abbau des 6:2 FTS zu erwarten sind. (Tabelle 33). Die Annahme, dass es sich bei den beobachteten Signalen um die Carbonsäuren handelt wird durch zwei Beobachtungen gestützt. Zum einen steigen die Retentionszeiten mit der Kettenlänge und dem daraus resultierenden, zunehmend unpolaren Charakter der Moleküle. Zum anderen kann jedem Peak im Chromatogramm ein identisch geformter Peak mit gleicher Retentionszeit und einem um 44 verringerten m/z-Verhältnis zugeordnet werden (Abbildung 55). Die Tatsache, dass diese Signale stets parallel zu den Signalen der Carbonsäuren auftreten zeigt, dass diese durch Fragmentierung in der Ionenquelle entstehen und nicht aus dem Abbau des 6:2 FTS stammen. Dabei handelt es sich vermutlich um die Decarboxylierungsprodukte der Carbonsäuren

[159,323], deren Zerfall durch die hohe Stabilität fluorierter Carbanionen [324,325], sowie die Energiesenke durch den Verlust von CO<sub>2</sub> begünstigt wird.



**Abbildung 55:** Massenspektren der Abbauprodukte von 6:2 FTS sowie der beobachteten Decarboxylierungsprodukte, Messung mit HPLC-QTOF-MS (ESI-).

In Tabelle 33 sind die m/z-Verhältnisse sowie die vermuteten Strukturen der Carbanionen dargestellt. Es ist anzumerken, dass die dargestellten Strukturen der primären Carbanionen lediglich die Konformation im direkten Anschluss an die Decarboxylierung darstellen. Durch Umlagerung von Fluorid oder CF<sub>3</sub>-Gruppen können im Anschluß sekundäre oder tertiäre Carbanionen gebildet werden, die gegenüber dem primären Carbanion eine höhere Stabilität aufweisen [323,325]. In keiner der Analysen konnte ein Anion der Form C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(CH<sub>2</sub>)C(O)O<sup>-</sup> detektiert werden. Es ist anzunehmen, dass der oxidative Abbau am unfluorierten Teil des Moleküls sehr viel schneller abläuft als der Abbau des perfluorierten Restes, sodass eine teilweise Oxidation der Ethylenbrücke nicht beobachtet wird. Die ungewöhnliche, sehr breite Peakform der Perfluorhexansäure deutet auf die Bildung von Isomeren dieser Verbindung hin, die eventuell durch die radikalischen Bedingungen des Abbaus entstehen (vgl Kapitel 1.2.2). Perfluorcarbonsäuren mit weniger als vier C-Atomen konnten nicht detektiert werden.

Vermutlich werden diese unter den Reaktionsbedingungen nicht gebildet oder können aufgrund ihrer höheren Polarität nicht extrahiert werden.

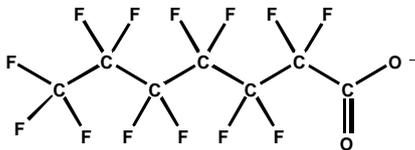
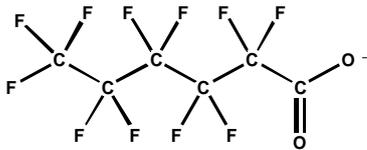
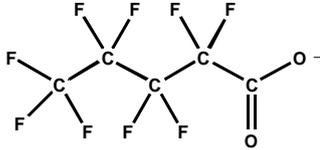
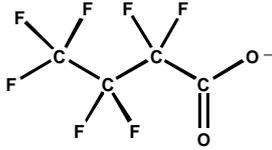
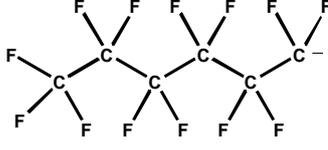
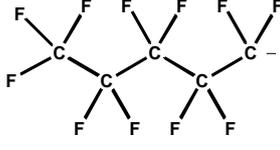
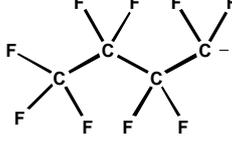
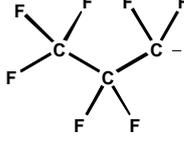
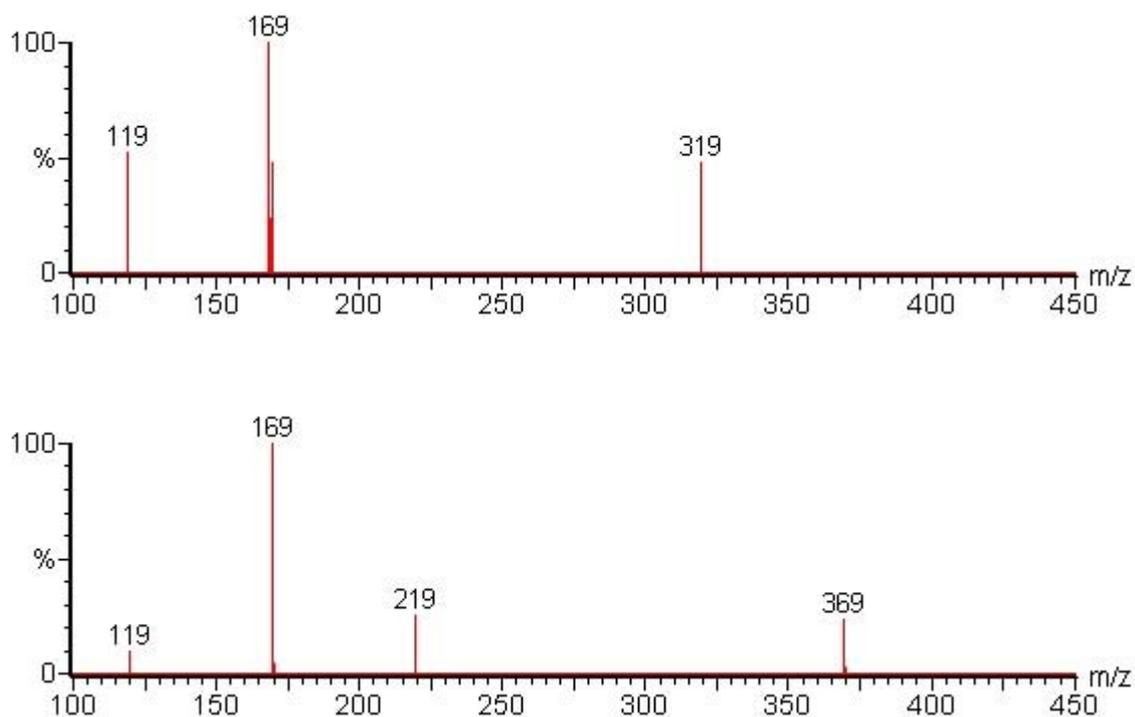
m/z-Verhältnis	Name	Strukturformel
363	Perfluorheptansäure	
313	Perfluorhexansäure	
263	Perfluorpentansäure	
213	Perfluorbutansäure	
319	Perfluorhexyl-Anion	
269	Perfluorpentyl-Anion	
219	Perfluorbutyl-Anion	
169	Perfluorpropyl-Anion	

Tabelle 33: m/z-Verhältnisse und Strukturformeln der Perfluorcarbonsäuren, die durch stufenweisen Abbau von 6:2 FTS erhalten werden sowie der durch Decarboxylierung gebildeten Carbanionen.

Einen weiteren Hinweis zur Identität der Perfluorcarbonsäuren liefert die Fragmentierung in einem MS/MS-Experiment. Das Fragmentierungsmuster der Perfluorheptansäure wurde mit dem eines Perfluoroctansäure-Standards verglichen (Abbildung 56). Die Fragmentierung der weiteren Abbauprodukte war aufgrund der geringen Probenmengen nicht möglich.



**Abbildung 56: Fragmentierungsmuster von Perfluorheptansäure (oben) und Perfluoroctansäure (unten).**

Beide Fragmentspektren zeigen die gebildeten Carbanionen (vgl. Tabelle 33, m/z 119:  $\text{CF}_3\text{CF}_2^-$ ), die charakteristisch für die Spaltung von Perfluortensiden sind [28,323,326]. Das Fragment bei m/z 369 entspricht dem Perfluoroctyl-Anion. Die Fragmente m/z 319 und m/z 219, die ausschließlich bei der Fragmentierung der Perfluorheptansäure- bzw. Perfluoroctansäureanionen zu beobachten sind, zeigen, dass die Fragmentierung nicht allein durch einen Bindungsbruch an der Alkylkette gesteuert wird. Arsenault et al. schlagen dazu die Bildung von Isomeren der fluorierten Carbanionen durch schnelle Fluoridumlagerungen nach der Decarboxylierung vor [323]. Die möglichen Produkte sind von der Länge der Kohlenstoffkette abhängig und bestimmen die weitere Fragmentierung.

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturaufklärung stellt die Bestimmung von Präzisionsmassen dar. Dazu wird das Instrument mit einer bekannten Probe, in diesem Fall Phosphorsäure, kalibriert und die Abweichung der ermittelten Masse zu der berechneten

monoisotopischen Masse des Moleküls bestimmt [327]. Abweichungen von weniger als 5 ppm werden in der Regel als hinreichend genau angesehen, um eine Charakterisierung vornehmen zu können [262]. Abweichungen von diesem Formalismus sind jedoch zulässig, wenn weitere Summenformeln in diesem Massenbereich durch chemische Plausibilitätsbetrachtungen ausgeschlossen werden können [262,327]. In Tabelle 34 sind die Ergebnisse der Präzisionsmassenbestimmung der Perfluorcarbonsäuren aufgeführt.

Summenformel	Präzisionsmasse [Da]	erwartete Masse [Da]	Abweichung [ppm]
$C_7O_2F_{13}$	362,9703	362,9691	3,3
$C_6O_2F_{11}$	312,9704	312,9723	-6,1
$C_5O_2F_9$	262,9781	262,9755	9,9
$C_4O_2F_7$	212,9779	212,9787	-3,8

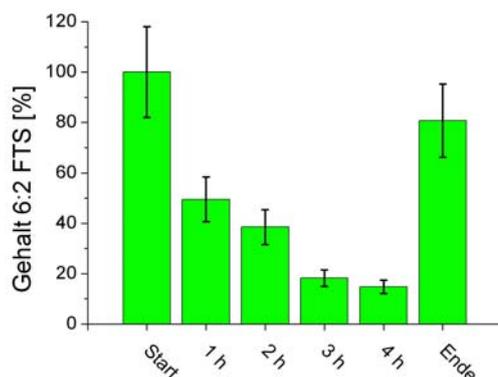
**Tabelle 34: Ergebnisse der Präzisionsmassenbestimmung der Perfluorcarbonsäuren.**

Die Präzisionsmassen der Perfluorheptansäure- und der Perfluorbutansäureanionen konnten mit Abweichungen von weniger als 5 ppm von der erwarteten Masse bestimmt werden. Die Identität der übrigen Perfluorcarbonsäureanionen kann trotz der größeren Abweichungen aufgrund von Plausibilitätsbetrachtungen bestätigt werden.

### 3.4.3 Verhalten von 6:2 Fluortelomersulfonat bei der Elektrolyse

Die Möglichkeit des oxidativen Abbaus von 6:2 Fluortelomersulfonats wirft die Frage auf, inwiefern das Tensid bereits unter den elektrolytischen Bedingungen der Verchromung zerstört werden kann. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde eine Lösung von 8,6 mg 6:2 FTS in 25 ml Schwefelsäure (0,2 M) bei einer Spannung von 6 V einer Elektrolyse unterzogen (vgl. Kapitel 5.1.7). Während der Elektrolyse war eine Gasentwicklung an den Elektroden, sowie die Ausbildung einer stabilen Schaumdecke zu beobachten. Der 6:2 FTS-Gehalt der Probelösung wurde im Verlauf der Elektrolyse stündlich verfolgt (Abbildung 57), wobei eine stetige Abnahme der Tensidkonzentration festzustellen war. Nach Ende des Experiments wurde die gesamte Apparatur gründlich gespült und die gesammelten Spülwässer erneut auf den 6:2 FTS-Gehalt untersucht (Abbildung 57). Dabei konnten 81 % der Ausgangsmenge wieder gefunden werden, wobei sich die Gehalte zum Start und Ende des

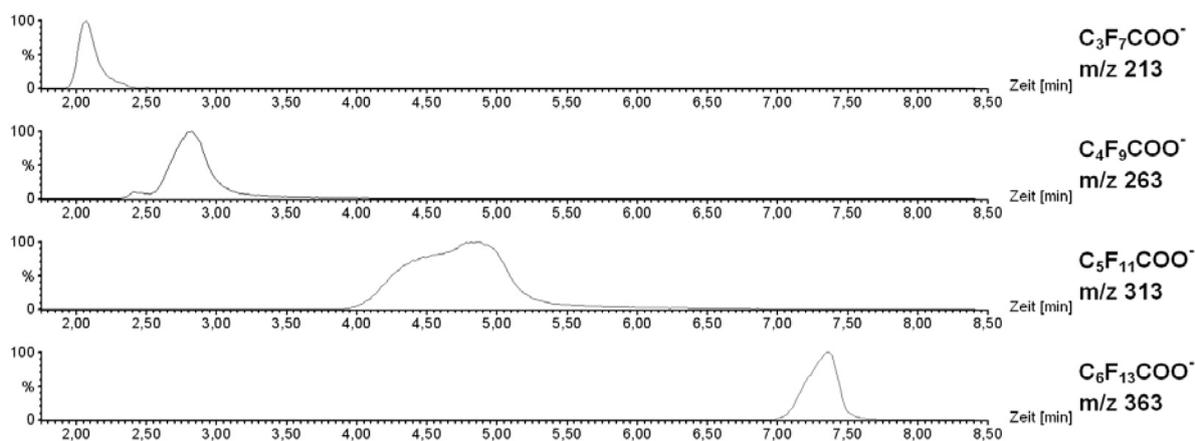
Experiments in den Fehlergrenzen einschließen. Der starke Rückgang der Tensidgehalte während der Elektrolyse ist also keine Folge eines elektrochemischen Abbaus. Stattdessen ist eine Abreicherung in der Probelösung durch eine sog. Elektrosorption [328-330], also der Anlagerung der anionischen Tenside an die positiv geladene Anode [331], eine wahrscheinliche Erklärung.



**Abbildung 57: Verlauf der 6:2 FTS Gehalte (n=3) bei der Elektrolyse und nach Spülen der Apparatur (Ende).**

Durch Abschalten der Spannung und Verlust der Oberflächenladung können die adsorbierten Ionen wieder in die Lösung übertreten [330], wodurch die hohe Wiederfindung zum Ende des Experiments erklärt werden kann. Obwohl die Probenahme im Verlauf der Elektrolyse ebenfalls bei ausgeschalteter Spannung stattgefunden hat, ist hier dennoch ein stetiger Rückgang der 6:2 FTS-Gehalte zu erkennen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die oberflächenaktiven Tenside nur langsam wieder in die Lösung hinein diffundieren. Erfolgt die Probenahme schnell und aus der Mitte der Probelösung, werden nur geringe Mengen erfasst. Ein solcher Mechanismus wurde bereits als Erklärung für die geringen Tensidgehalte im Chromelektrolyten während der Prozessbeprobungen vermutet (vgl. Kapitel 3.2.1.1).

Obwohl das Ausmaß des Abbaus während der Elektrolyse durch die Elektrosorption des Tensids leicht überschätzt werden kann, ist ein teilweiser Abbau nicht auszuschließen. Zur Bestimmung möglicher Abbauprodukte wurden erneut 25 ml einer Lösung von 6:2 FTS (8,6 mg) in 0,2 M Schwefelsäure bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C elektrolysiert. Nach zwei Stunden wurde die Probelösung mit einer Lösung von 1 mM TBA in Ethylacetat extrahiert und mittels HPLC-QTOF-MS untersucht. Dabei konnten erneut die Perfluorcarbonsäuren mit m/z-Verhältnissen von 363, 313, 263 und 213 identifiziert werden (Abbildung 58), die auch durch oxidativen Abbau im Mikrowellenreaktor entstehen (vgl. Kapitel 3.4.2).



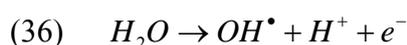
**Abbildung 58:** Massenspuren der Abbauprodukte von 6:2 FTS nach Elektrolyse, Messung mit HPLC-QTOF-MS (ESI-).

Diese Signale sind ohne das Anlegen einer Spannung nicht zu beobachten und können somit als Resultat der Elektrolyse angesehen werden. Die Identität der Carbonsäuren konnte erneut durch ihre Präzisionsmassen bestätigt werden (Tabelle 35, vgl. Kapitel 3.4.2). Die Bildung der Perfluorcarbonsäuren deutet auf einen Abbaumechanismus, ähnlich dem von Kutsuna und Hori [171] bzw. Lee et al. [160], hin (vgl. Kapitel 1.2.5.1).

Summenformel	Präzisionsmasse [Da]	erwartete Masse [Da]	Abweichung [ppm]
$C_7O_2F_{13}$	362,9698	362,9691	1,9
$C_6O_2F_{11}$	312,9707	312,9723	-5,1
$C_5O_2F_9$	262,9779	262,9755	9,1
$C_4O_2F_7$	212,9781	212,9787	-2,8

**Tabelle 35:** Ergebnisse der Präzisionsmassenbestimmung der Perfluorcarbonsäuren nach Elektrolyse von 6:2 FTS.

Durch die Bedingungen der Elektrolyse und die Abwesenheit von Peroxodisulfat kommen hier jedoch weitere reaktive Spezies als Initiatoren des Abbaus in Frage. Neben der direkten Oxidation an der Anode könnte die Reaktion eventuell auch mit Hydroxylradikalen ( $OH^\bullet$ ) ablaufen, die durch anodische Oxidation von Wasser gebildet werden (Gleichung 36) [332,333].



Das Reduktionspotential des Hydroxylradikals ist mit ca. 2,8 Volt [333,334] höher als das des Sulfatradikals. Somit können die meisten organischen Verbindungen durch Hydroxylradikale oxidiert werden [334,335]. Zudem können Hydrogensulfate der Schwefelsäure von Hydroxylradikalen durch Elektronenübertrag zu Sulfatradikalen umgesetzt werden (Gleichung 37) [336], womit das Abbauschema dem in Kapitel 1.2.5.1 vorgestellten Verlauf entspricht.



Somit ist ein teilweiser Abbau des 6:2 FTS in galvanischen Prozessen möglich, durch den weitere perfluorierte Verbindungen entstehen. Dadurch werden weitergehende Überwachungen des Prozesses sowie aufwändigere Reinigungsmaßnahmen nötig, um einen Austrag der PFT zu verhindern. Eine Anwendung der Elektrolyse zur Mineralisierung des 6:2 FTS erscheint jedoch unter den beschriebenen Bedingungen, durch die langsame Reaktion und den hohen Energiebedarf als nicht praktikabel.

## 4 Zusammenfassung

Perfluorierte Tenside zeigen durch ihre hohe Stabilität, die Fähigkeit zur Bioakkumulation und ihre toxikologischen Eigenschaften ein problematisches Verhalten in der Umwelt. Einige Industriezweige, wie z.B. Galvaniken, können jedoch aus Mangel an alternativen Produkten nicht auf den Einsatz dieser Stoffe verzichten. Das für den Verchromungsprozess wichtigste perfluorierte Tensid ist das Perfluorooctansulfonat (PFOS), dessen technische Formulierungen meist zusätzlich geringe Mengen an Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) enthalten. Als Alternative zu den perfluorierten Netzmitteln wird derzeit das teilfluorierte 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) eingesetzt.

Für die weiteren Untersuchungen wurde zunächst eine analytische Methode entwickelt, die eine selektive und sensitive Bestimmung von PFBS, PFOS und 6:2 FTS in den chromhaltigen Prozesswässern der Galvanik erlaubt. Die Tenside werden dabei zunächst mit einer Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Einsatz eines Ionenpaarreagenzes von der salzhaltigen Matrix abgetrennt und anschließend mit LC-MS erfasst. Diese Methode zeigt eine gute Reproduzierbarkeit und hohe Wiederfindungsraten von 82 – 118 %.

Ein Ziel der Arbeit bestand darin PFOS und 6:2 FTS aus den Prozesswässern der Galvanik im Teilstrom abzutrennen. Dazu wurde die Adsorption der Tenside auf Aktivkohle und Anionentauschern untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass PFOS und 6:2 FTS sowohl auf Aktivkohle als auch auf Ionentauschern bevorzugt an ionischen Funktionen adsorbieren und in geringem Umfang auch unpolare Wechselwirkungen eingehen. Der Einfluss der chromhaltigen Matrix auf die Adsorption wurde anhand von verschiedenen konzentrierten Lösungen untersucht. Erwartungsgemäß verschlechtert sich die Adsorptionsrate der PFT bei hohen Chromatgehalten. Dieser Effekt ist bei den Tensiden PFBS und 6:2 FTS stärker ausgeprägt als bei PFOS.

Für die Entwicklung einer Methode zur Teilstrombehandlung wurde im Labormaßstab eine kontinuierliche Prozessstromreinigung unter verschiedenen Bedingungen simuliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Adsorption sehr geringer Tensidmengen auf Aktivkohle mit hoher Effizienz gelingt. Bei der Adsorption größerer Mengen an PFT hingegen lässt sich aus den aufgenommenen Adsorptionsisothermen ableiten, dass die Ionentauscher im Vergleich mit der Aktivkohle höhere Kapazitäten und Affinitäten besitzen. Dies gilt insbesondere für die Adsorption von PFOS, das in einem Technikumsversuch auch aus chromhaltiger Lösung (bis 4,0 g/l Chrom(VI)-oxid) mit vergleichsweise hoher Effizienz

(95 %) auf Ionentauschern adsorbiert wurde. Da PFOS am besten an den Ionentauscher adsorbiert wird, ist dieses für ein Reinigungsverfahren besonders gut geeignet. In einigen Bereichen der Galvanik ist PFOS derzeit nicht zu ersetzen. Ein weiterer Einsatz wäre jedoch durch die Entwicklung eines funktionierenden Reinigungsverfahrens möglich. Problematisch ist dabei die Anwesenheit des PFBS in den technischen PFOS-Formulierungen. PFBS wird von den Ionentauschern kaum adsorbiert und gelangt somit in den Abwasserstrom. Ein Reinigungsverfahren zur PFT-Elimination kann somit nur dann sinnvoll sein, wenn PFOS in reiner Form eingesetzt wird.

Für den weiteren Umgang mit den beladenen Ionentauschern stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Einerseits kann eine Hochtemperaturverbrennung der Tenside erfolgen, so dass ein vollständiger Abbau stattfindet. Andererseits können die Tenside zurück gewonnen werden, so dass ein erneuter Einsatz im Prozess möglich ist. Da die Elution von den Ionentauschern mit konventionellen wässrigen Systemen nicht gelingt, wurden andere Methoden zum Recycling untersucht. Neben dem Einsatz von ammoniakalischem Methanol stellt die Extraktion der Ionentauscher mit Ethylacetat und Tetrabutylammonium-bromid eine verhältnismäßig einfache Methode zur Rückgewinnung der PFT dar. Die Methode ermöglicht es, sowohl die PFT als auch das zur Extraktion verwendete Ethylacetat zur erneuten Verwendung zu erhalten.

Während der vollständige Abbau von perfluorierten Sulfonsäuren nur mit einer aufwändigen Hochtemperaturverbrennung möglich ist, wird ein Abbau von Perfluorcarbonsäuren auch mit chemisch oxidativen Verfahren in der Literatur beschrieben. In dieser Arbeit wurde die Oxidation von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat untersucht. Die dabei gefundenen Abbauprodukte legen nahe, dass der Abbau schrittweise an der Alkylkette erfolgt. Ein Vergleich mit den in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen zum Abbau der Perfluorcarbonsäuren zeigt, dass dieser Mechanismus wahrscheinlich auch für das 6:2 FTS gilt. Bei der Elektrolyse von 6:2 FTS im Laborexperiment konnte ebenfalls ein teilweiser Abbau des Tensids erzielt werden. Die geringere Stabilität des 6:2 FTS im Vergleich mit PFOS führt somit vermutlich auch zu einer Zersetzung im Verchromungsprozess, durch den weitere fluorierte Produkte entstehen. Wegen des hohen Chemikalienbedarfs bei der Oxidation mit Peroxodisulfat bzw. dem nur langsam stattfindenden elektrolytischen Abbau sind beide Methoden nicht geeignet, um 6:2 FTS unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu entsorgen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Geräte und Einstellungen

#### 5.1.1 HPLC-QTOF-MS

MS:	Micromass Q-Tof <i>Ultima</i> API Waters Corporation, Milford MA (USA)
HPLC:	Alliance 2690 Separations Module Waters Corporation, Milford MA (USA)
Software:	MassLynx 4.0 Waters Corporation, Milford MA (USA)
Stickstoffgenerator:	Peak Scientific, Inchinnan (Großbritannien)

#### Einstellungen HPLC-QTOF-MS (NG und BG)

##### HPLC:

Trennsäule:	CC 125/2 Nucleodur C18 Pyramid, 3 µm Macherey-Nagel GmbH & Co KG, Düren (Deutschland)
Injektionsvolumen:	10 µl
Eluent:	Acetonitril (45 %), Wasser mit 10 mmol/l Ammoniumacetat (55 %)
Flussrate:	0,2 ml/min
Säulenofen:	40 °C

##### QToF:

Modus:	ESI-, V-Modus
Messbereich:	100-700 Da
Capillary Voltage:	-2,0 kV
Source Temp:	150 °C
Desolvation Temp:	200 °C
MCP-Voltage:	2100 V

#### Einstellungen HPLC-QTOF-MS (Abbauprodukte 6:2 FTS)

##### HPLC:

Trennsäule:	Nova-Pak® C18, 2x150 mm Waters Corporation, Milford MA (USA)
Injektionsvolumen:	20 µl
Eluent:	Methanol, Wasser mit 10 mmol/l Ammoniumacetat
Flussrate:	0,2 ml/min
Säulenofen:	40 °C

## 5 Experimenteller Teil

---

### Gradient:

<b>Zeit [min]</b>	<b>Wasser [%]</b>	<b>Methanol [%]</b>
0	60	40
1	60	40
2	30	70
10	30	70
11	60	40
13	60	40

### QToF:

Modus:	ESI-, V-Modus (W-Modus für Präzisionsmassen)
Messbereich:	100-700 Da
Capillary Voltage:	-2,5 kV (-2,0 kV für Präzisionsmassen)
Source Temp:	120 °C
Desolvation Temp:	180 °C
MCP-Voltage:	2100 V

### **5.1.2 HPLC-triple-Quadrupol-MS**

MS:	Varian 320-MS Agilent Technologies, Santa Clara CA (USA)
HPLC:	D-6000A Interface, AS-2000A Autosampler, L-6200A HPLC-Pumpe Merck-Hitachi Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland) Hitachi Instruments Inc., San Jose CA (USA)
Software:	Varian MS Workstation, Version 6.9.2 Merck-Hitachi D-7000 HSM HPLC System Manager, Version 4.0
Stickstoffgenerator:	NGM 11, cmc instruments GmbH, Eschborn (Deutschland) FX1 Kältetrockner, Atlas Copco GmbH, Essen (Deutschland)

### **Einstellungen HPLC-triple-Quadrupol-MS**

#### HPLC:

Trennsäule:	CC 125/2 Nucleodur C18 Pyramid, 3 µm Macherey-Nagel GmbH & Co KG, Düren (Deutschland)
Injektionsvolumen:	20 µl
Eluent:	Methanol (70 %), Wasser mit 10 mmol/l Ammoniumacetat (30 %)
Flussrate:	0,2 ml/min
Säulenofen:	45 °C

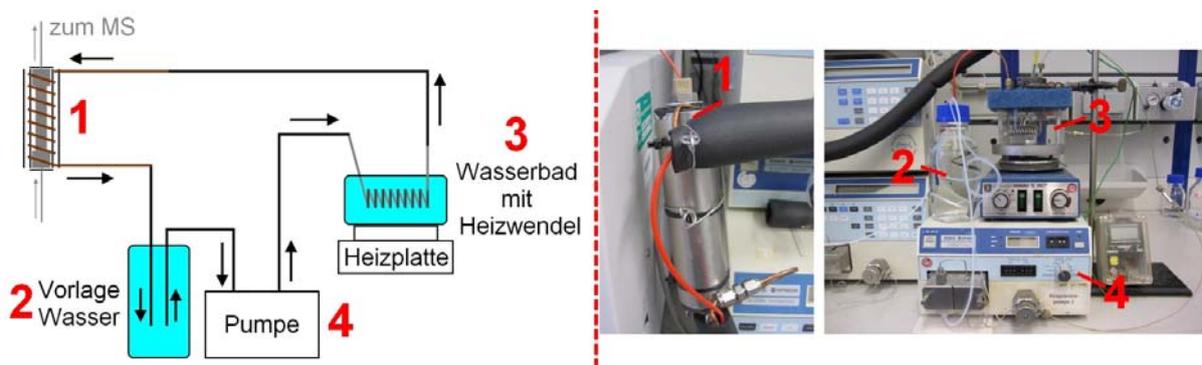
#### Triple-Quadrupol:

Modus:	ESI-
Needle Potential:	-3650 V
Shield Potential:	-600 V
Housing Temperature:	65 °C
Drying Gas Temperatur	300 °C
Drying Gas Pressure:	20 psi
Nebulizing Gas Pressur	50 psi
Detector:	1900 V

<u>Q1 First Mass</u>	<u>Capillary</u>	<u>Req. Dwell Time</u>
299	-80 V	0,5 s
427	-70 V	0,5 s
499	-100 V	0,5 s
<i>nur bei Verwendung von <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS</i>		
503	-100 V	0,5 s

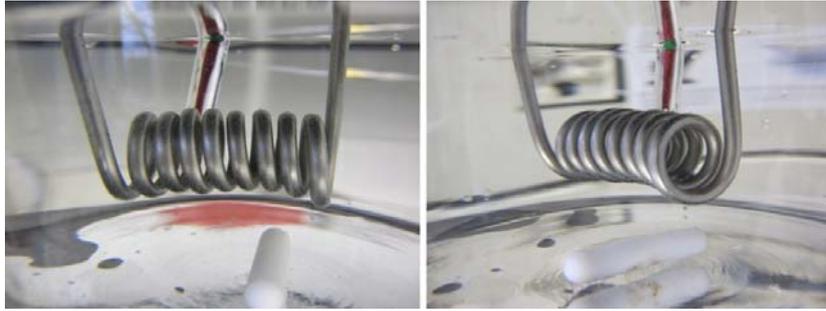
### 5.1.3 Säulenofen für HPLC-triple-Quadrupol-MS

Der Säulenofen besteht aus einer inneren und einer äußeren Hülse, die aus gerolltem Aluminiumblech gefertigt sind. Die innere Hülse nimmt die Trennsäule auf und ist mit einem Kupferrohr umwickelt (Kupferrohr: Ø aussen: 3,2 mm, Ø innen: 2,6 mm, Abstand der Windungen: 1 cm). Durch das Kupferrohr wird warmes Wasser zum Beheizen des Ofens gepumpt (Abbildung 59). Eine Lage aus isolierendem Schaumstoff umschließt die innere Hülse und das darum gewickelte Kupferrohr. Die Apparatur wird von der äußeren Hülse eingefasst.



**Abbildung 59:** schematische Darstellung des Heizkreislaufs des Säulenofens (links) und Vergleich mit dem experimentellen Aufbau (rechts), 1: Säulenofen, 2: Vorlage des Wasserkreislaufs, 3: Beheiztes Wasserbad mit Heizwendel, 4: Pumpe des Heizwasserkreislaufs.

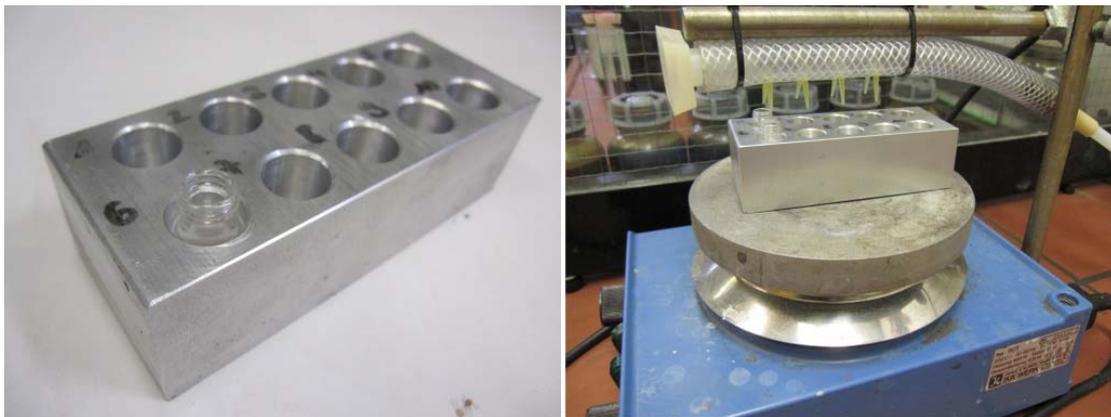
Die Temperierung des zur Heizung benutzten Wassers erfolgt, indem das Wasser eine beheizte Wendel aus Edelstahl durchfließt (Heizwendel: Ø aussen: 3,2 mm, Ø innen: 2,6 mm, Flussrate der Pumpe: 7 ml/min). Die Wendel wird in einem Wasserbad beheizt (Abbildung 60). Um eine Ofentemperatur von 45 °C zu erzielen, wird das Wasserbad auf 67 °C temperiert.



**Abbildung 60: Frontal- und Seitenansicht der Heizwendel im Wasserbad.**

### 5.1.4 Verdampfen von Ethylacetat im Stickstoffstrom

Die Apparatur besteht aus einem Aluminiumblock, der mit Bohrungen zur Aufnahme von HPLC-Probengefäßen versehen ist. Dieser Block wird mit einer Heizplatte auf ca. 50 °C erwärmt. Durch feine Spitzen wird der Stickstoff in die HPLC-Gefäße geführt (Abbildung 61).



**Abbildung 61: Aluminiumblock mit Bohrungen zur Aufnahme von HPLC-Probengefäßen (links) und Verdampfungsapparatur mit Stickstoffzufuhr und Heizplatte (rechts).**

### 5.1.5 Durchmischung der Proben

Zur Durchmischung der Proben wurden diese in 50 ml Schraubdeckelgefäßen in eine Halterung aus PVC eingesetzt (Abbildung 62) und mit einer Kunststoffschraube fixiert. In diese Halterung ist ein Stück Sechskantstahl eingelassen, das in das Bohrfutter eines Rührwerks eingespannt wird. Die Durchmischung der Proben erfolgte mit 60 Umdrehungen pro Minute.

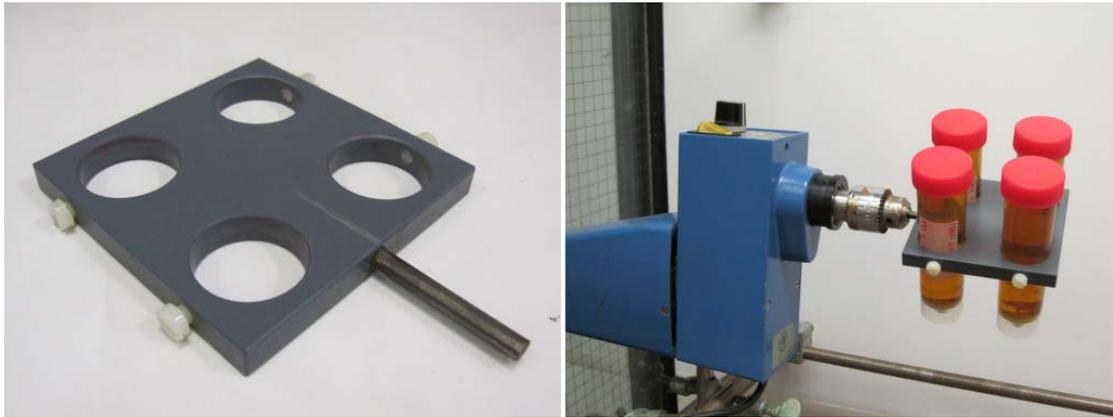


Abbildung 62: Halterung für 50 ml Schraubdeckelgefäße (links) und befüllte Halterung im Rührwerk (rechts).

### 5.1.6 Versuchsreaktor zur kontinuierlichen Badreinigung

Der Reaktor besteht aus einem Glasrohr ( $\varnothing$  1,0 cm) mit einer eingelassenen Glasfritte und Normschliff (Abbildung 63). Das Glasrohr kann über den Normschliff mit dem Adsorbentmaterial befüllt werden. Der Schliff wird mit einem geschliffenen Übergangsstück verschlossen. In dieses Übergangsstück ist Glaswolle eingesetzt, die als Filterelement ein Verstopfen der Tygon-Schlauchverbindungen durch Adsorbentpartikel verhindern soll. Mit einer Schlauchpumpe wird der Inhalt der Vorlage durch einen Tygon-Schlauch aufgenommen und aufströmend durch das Glasrohr gepumpt. Nach Durchlauf durch den Adsorbent gelangt die Lösung wieder in die Vorlage. Während des Pumpvorgangs wird die Vorlage ständig gerührt.

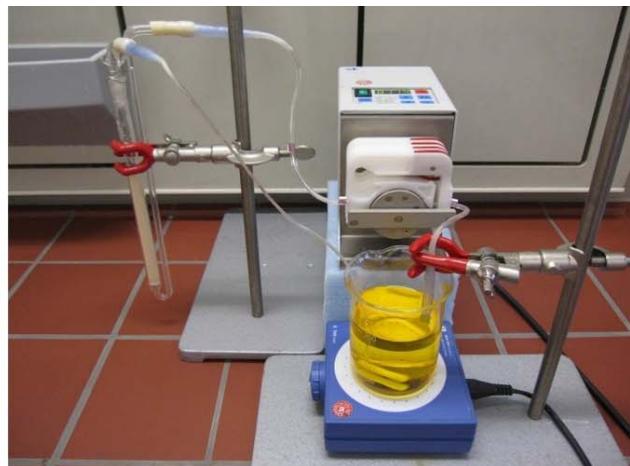
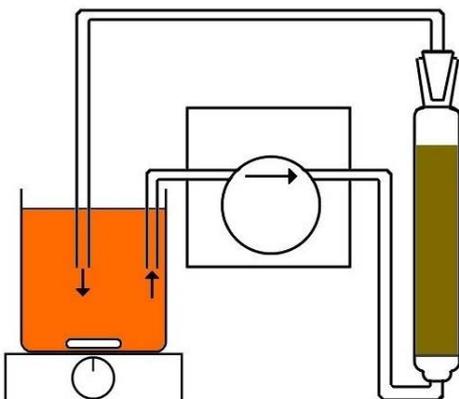


Abbildung 63: Schematischer und experimenteller Aufbau des Versuchsreaktors.

### 5.1.7 Elektrolyse-Reaktor

In einem Becherglas wurde eine Lösung von 8,6 mg 6:2 FTS in 0,2 M Schwefelsäure (25 ml) vorgelegt. In diese Lösung wurden eine Kupfer-Kathode und eine Blei-Anode eingetaucht. Tabelle 36 gibt einen Überblick über die Geometrie der Versuchsanordnung (Abbildung 64). Spannung und Stromstärke wurden über ein Laboratory Power Supply EA-P2 3012 eingestellt und kontrolliert (vgl. Kapitel 5.1.9).

Experimentbedingungen Elektrolyse von 6:2 FTS		
6:2 FTS:	8,6 mg	
Elektrolyt:	0,2 M Schwefelsäure, 25 ml	
Spannung:	6,0 V	
Strom:	0,6 - 0,9 A	
	Kupfer-Kathode	Blei-Anode
Länge:	7,5 cm	7,5 cm
Breite:	1,5 cm	0,7 cm
Stärke:	0,1 cm	0,5 cm
Eintauchtiefe:	3,3 cm	3,3 cm
Abstand der Elektroden:	2,5 cm	

**Tabelle 36: Experimentelle Parameter der Elektrolyse von 6:2 FTS.**



**Abbildung 64: Anordnung der Elektroden zur Elektrolyse von 6:2 FTS.**

### 5.1.8 ICP-OES

System:	Varian 720-ES Agilent Technologies, Santa Clara CA (USA)
Software:	ICP Expert II, Version 1.1.2 Agilent Technologies, Santa Clara CA (USA)
Wellenlängen:	205,560 nm 206,158 nm 267,716 nm
Plasmaleistung:	1,20 kW
Plasmagas:	16,5 l/min
Hilfsgas:	1,5 l/min
Zerstäubedruck:	200 kPa
Messzeit:	30 s
Stabilisierungszeit:	30 s
Probenansaugzeit:	15 s
Pumpgeschwindigkeit:	18 upm
Spülzeit:	20 s
Wiederholungen:	3

### 5.1.9 Weitere Geräte

#### UV-Vis-Photometer:

Analytik Jena Specord 205  
Analytik Jena AG, Jena (Deutschland)

Software: WinASPECT, Version 2.2.1  
Analytik Jena AG, Jena (Deutschland)

#### Mikrowellenreaktor:

MLS Mikrowellen Laborsystem ETHOSplus  
MLS GmbH, Leutkirch im Allgäu (Deutschland)

Software: Easywave 3.54, MLS GmbH  
MLS GmbH, Leutkirch im Allgäu (Deutschland)

Reaktionsgefäße: PTFE, 100 ml  
MLS GmbH, Leutkirch im Allgäu (Deutschland)

### **Fluoridselektive Elektrode:**

Fluoridelektrode:	Fluoride Selective Electrode /120/S7 Mettler-Toledo GmbH, Gießen (Deutschland)
Bezugselektrode:	InLab® 301 Mettler-Toledo GmbH, Gießen (Deutschland)
Spannungsmessgerät:	DIGITAL-pH-METER 646 Knick Elektronische Messgeräte GmbH &Co KG, Berlin (Deutschland)

### **Sonstige Geräte:**

Feinwaage:	Sartorius BP 221S Sartorius AG, Göttingen (Deutschland)
Heizplatte:	IKAMAG RCT IKA Labortechnik GmbH & Co KG, Staufen i. Br. (Deutschland)
Netzteil:	Laboratory Power Supply EA-P2 3012-10 B EA Elektro-Automatik GmbH &Co KG, Viersen (Deutschland)
pH-Meter:	VWR pH100 VWR International GmbH, Darmstadt (Deutschland)
Reinstwasseranlage:	TKA GenPure TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, Niederelbert (Deutschland)
Rührplatte:	MINI MRstandard IKA Labortechnik GmbH & Co KG, Staufen i. Br. (Deutschland)
Rührwerk:	IKA-RW 015/1 IKA Labortechnik GmbH & Co KG, Staufen i. Br. (Deutschland)
Schlauchpumpen:	Ismatec REGLO DIG MS/CA4-8C V2.10 Ismatec SA, Glattbrugg (Schweiz)
Schraubdeckelgefäße:	50 ml Schraubröhre Sarstedt AG &Co KG, Nümbrecht (Deutschland)  15 ml Schraubröhre Sarstedt AG &Co KG, Nümbrecht (Deutschland)
Transferpipetten:	Transferpipetten (10-100 µl, 100-1000 µl, 0,5-5 ml) Brand GmbH &Co KG, Wertheim (Deutschland)  Einmal-Transferpipette 3,5 ml Sarstedt AG &Co KG, Nümbrecht (Deutschland)
Trockenschrank:	Function Line T6 Heraeus-Instruments GmbH, Hanau (Deutschland)

## 5.2 Methoden

### 5.2.1 Probenvorbereitung der PFT-Messungen

Die Proben wurden durch Verdünnung mit Wasser in den Konzentrationsbereich der Kalibrierung (0,5 – 100 µg/l PFT) gebracht. Der Gehalt an CrO<sub>3</sub> sollte weniger als 20 g/l betragen. Anschließend wurden 5 ml der Probelösung zunächst mit 1 ml einer 1 M Natrium-Disulfit-Lösung versetzt, um die eventuell vorhandene Chromsäure zu reduzieren. Eine vollständige Reduktion liegt vor, wenn die organische Phase keine Gelbfärbung durch überschüssige Chromsäure zeigt. Anschließend wurden 5 ml einer Lösung von 1 mM TBA in Ethylacetat (Ethylacetat/TBA) hinzugefügt, der zur Verbesserung der Löslichkeit von TBA ein Volumenprozent Wasser zugesetzt wurde. Die Mischung wurde in einem 15 ml Schraubdeckelgefäß aus Polyethylen (HD-PE) sorgfältig geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wurde 1 ml der Ethylacetat-Phase entnommen und in ein HPLC-Probengefäß überführt. Aus diesem wurde das Ethylacetat mit einem sanften Stickstoffstrom und leichtem Erwärmen vollständig verdampft (vgl. Kapitel 5.1.4). Anschließend wird das Probengefäß mit 1 ml Wasser aufgefüllt, geschüttelt und der PFT-Gehalt mittels HPLC-MS gemessen (vgl. Kapitel 5.1.1 und 5.1.2). Die Auswertung erfolgte nach einer Dreifachbestimmung der Proben durch Angabe des Mittelwertes sowie des Vertrauensbereichs der Extraktionsmethode von +/- 19 % (vgl. Kapitel 3.1.3).

### 5.2.2 Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI)

Die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) wurde durch Zugabe eines Überschusses an Kaliumperoxodisulfat und Erwärmen auf ca. 70 °C für 15 Minuten erreicht. Im Anschluss wurde für weitere 15 Minuten zum Sieden erhitzt, um überschüssiges Kaliumperoxodisulfat zu verkochen. Nach dem Erhitzen wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt, in einen Messkolben überführt, auf identische Volumina aufgefüllt und gemessen.

Dichromat wurde photometrisch bei 350 nm gemessen, da Chrom(III) bei dieser Wellenlänge keine Absorption zeigt. Damit das enthaltene Chrom(VI) quantitativ als Dichromat vorliegt, wurden die Proben mit konz. Schwefelsäure auf pH 1 eingestellt. Die Konzentrationsbestimmung der Proben erfolgte mit einer externen Kalibrierung.

### 5.2.3 Aufnahme von Adsorptionsisothermen

Die Aufnahme der Adsorptionsisothermen erfolgte durch Einwaage von jeweils 1 g Adsorber in der Auslieferungsform und verschiedenen Mengen an technischem Tensid in einem 50 ml Schraubdeckelgefäß aus Polyethylen (HD-PE). Zur Messung der Adsorptionsisothermen in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l CrO<sub>3</sub> wurden 50 ml einer ebenso konzentrierten Lösung hinzugefügt. Die Chrom-Gehalte der Lösungen zur Messung der Adsorptionsisothermen bei einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l CrO<sub>3</sub> sind in Kapitel 6.1, Tabelle 38 zu finden. Die Mischungen wurden anschließend jeweils für 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt (vgl. Kapitel 5.1.5). Nach Ende der Durchmischung wurde der PFT-Gehalt in der Flüssigphase mittels HPLC-triple-Quadrupol-MS bestimmt. Aus dem PFT-Gehalt in der Flüssigphase kann die Oberflächenkonzentration mit folgender Formel bestimmt werden.

$$c_s = \frac{m_w - (c_e \cdot V)}{m_A}$$

$c_s$  = Oberflächenkonzentration des Tensids

$c_e$  = Konzentration des Tensids in Lösung

$m_w$  = Einwaage Analyt

$V$  = Volumen der Mischung

$m_A$  = Einwaage Adsorber

### 5.2.4 Bestimmung von Chrom mittels ICP-OES

Die Proben wurden durch Verdünnung mit Wasser in den Konzentrationsbereich der Kalibrierung gebracht (30-1200 µg/l). Die Bestimmung von Chrom erfolgte jeweils dreimal bei den Wellenlängen 205,560 nm, 206,158 nm und 267,716 nm (vgl. Kapitel 5.1.8). Der Vertrauensbereich der Methode ergibt sich aus der beobachteten Standardabweichung  $\sigma$  bei den drei Wellenlängen (10 %) und einer erweiterten Unsicherheit von  $2\sigma$  zu einem Gesamtfehler von +/- 20 %.

### 5.2.5 Bestimmung von Fluorid

Für die Messung der Fluoridgehalte wurden zunächst 5 ml der abgebauten Proben mit 25 ml TISAB (Total Ionic Strength Adjusting Buffer) versetzt, um die Ionenstärke der stark salzhaltigen Lösungen konstant zu halten. Der Fluoridgehalt wurde mit der fluoridselektiven Elektrode gegen eine externe Kalibrierung bestimmt. Der Fehler der Methode ergibt sich aus der Unsicherheit der gemessenen Potentiale zu +/- 4 %.

#### TISAB:

57 mL Eisessig, 58 g Natriumchlorid und 0,3 g Natriumcitrat werden in 500 ml VE-Wasser gelöst. Unter Kühlung in Eiswasser wird die Lösung unter permanentem Rühren mit etwa 170 ml einer 5 M Natronlauge auf einen pH-Wert zwischen 5,0 und 5,5 eingestellt und abschließend mit VE-Wasser auf 1 l aufgefüllt.

### 5.2.6 Probenvorbereitung zur Bestimmung der Abbauprodukte von 6:2 FTS

Es wurden 5 ml der abgebauten Probe mit 5 ml einer Lösung von 1 mmol/l Tetrabutylammonium-bromid in Ethylacetat/Wasser (99/1, v/v) extrahiert. Aus der Ethylacetat-Phase wurde dreimal 1 ml entnommen und in einem HPLC-Probengefäß mit einem sanften Stickstoffstrom unter Erwärmen verdampft. Das Probengefäß wurde mit 1 ml Wasser aufgefüllt, geschüttelt und anschließend mittels HPLC-QTOF-MS gemessen (vgl. Kapitel 5.1.1).

### 5.3 Chemikalienliste

#### Lösungsmittel:

Acetonitril, HPLC-Gradient-Grade  
Fisher Scientific GmbH, Schwerte (Deutschland)

Ethylacetat, HPLC-Grade  
Fisher Scientific GmbH, Schwerte (Deutschland)

Methanol, for HPLC  
Acros Organics, Geel (Belgien)

#### PFT:

Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Kaliumsalz, >98%  
Fluka/Sigma Aldrich, St. Louis MO (USA)

Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Kaliumsalz, 98%  
Sigma Aldrich, St. Louis MO (USA)

6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS), 98%  
ABCR GmbH & Co KG, Karlsruhe (Deutschland)

1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS, Natriumsalz, >98%  
Wellington Laboratories, Guelph ON (Kanada)

#### Adsorber:

Acticarbone NCL 1240  
CECA SA, Abidos (Frankreich)

Granucol WS  
C.H. Erbslöh KG, Krefeld (Deutschland)

Lewatit MP 62  
Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (Deutschland)

Lewatit MonoPlus MP 64  
Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (Deutschland)

Lewatit VP OC 1064 MD PH  
Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (Deutschland)

**weitere Chemikalien:**

Ammoniak-Lösung, >25% p.a.  
Carl Roth GmbH &Co., Karlsruhe (Deutschland)

Ammoniumacetat, pro analysi  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

Chrom(VI)-oxid, zur Synthese  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

Chrom(III)-nitrat, zur Analyse  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

Essigsäure 100 %, Eisessig  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

ICP-Mehrelementstandardlösung IV, CertiPUR  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

Kalium-Dichromat, zur Analyse  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

Kalium-Peroxidisulfat, zur Analyse  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

Natriumchlorid, >99,5% p.a.  
Carl Roth GmbH &Co., Karlsruhe (Deutschland)

Natrium-Disulfit, pro analysi  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

Natriumfluorid  
Riedel-de Haën AG, Seelze (Deutschland)

Natriumhydroxyd, >99% p.a.  
Carl Roth GmbH &Co., Karlsruhe (Deutschland)

Schwefelsäure, >95% p.a.  
Carl Roth GmbH &Co., Karlsruhe (Deutschland)

Tetrabutylammonium-bromid, 99+%  
Acros Organics, Geel (Belgien)

Tetraethylammonium-bromid, 98%  
Acros Organics, Geel (Belgien)

*tri*-Natriumcitrat-2-hydrat  
Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)

## 6 Anhang

### 6.1 Ergänzende Abbildungen und Tabellen

	Vorlage I		Vorlage II		Vorlage III	
<b>VP OC 1064:</b>	4,5	ml/min	4,9	ml/min	-	ml/min
<b>Acticarbone:</b>	5,5	ml/min	5,2	ml/min	4,72	ml/min
<b>MP62:</b>	4,6	ml/min	4,6	ml/min	5,22	ml/min
<b>MP64:</b>	4,65	ml/min	4,5	ml/min	4,88	ml/min

Tabelle 37: Flussraten bei der kontinuierlichen Adsorption mit dem Säulen-Batch-Reaktor.

Adsorptionsisotherme PFOS			Adsorptionsisotherme 6:2 FTS		
MP62	PFOS techn.	C <sub>0</sub> (Chrom)	MP62	6:2 FTS techn.	C <sub>0</sub> (Chrom)
[g]	[g]	[g/l]	[g]	[g]	[g/l]
1,0208	0,6402	3,40	1,0022	0,4114	3,8800
1,0250	0,7523	3,24	1,0033	0,5038	3,7800
1,0518	0,8831	3,10	1,0040	0,6172	3,6000
1,0168	1,0005	3,12	1,0055	0,7081	3,4800
1,0063	1,0558	3,12	1,0032	0,8051	3,4400
1,0020	1,1030	3,12	1,0157	0,9222	3,4400
1,0228	1,1561	3,12	1,0104	1,0008	3,4400
MP64	PFOS techn.	C <sub>0</sub> (Chrom)	MP64	6:2 FTS techn.	C <sub>0</sub> (Chrom)
[g]	[g]	[g/l]	[g]	[g]	[g/l]
1,0095	0,5003	3,66	0,9806	0,5124	3,40
1,0079	0,7505	3,26	1,0254	0,6153	3,32
1,0024	1,0098	3,10	1,0418	0,7009	3,26
1,0008	1,1082	3,00	0,9948	0,7999	3,16
1,0030	1,2506	3,00	0,9974	0,8938	3,10
1,0018	1,4096	3,00	0,9745	1,0374	3,06
1,0126	1,5191	3,00	1,0018	1,1079	3,00

Tabelle 38: Eingesetzte Mengen von Adsorber, PFT und Chrom bei der Messung der Adsorptionsisothermen in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l CrO<sub>3</sub>.

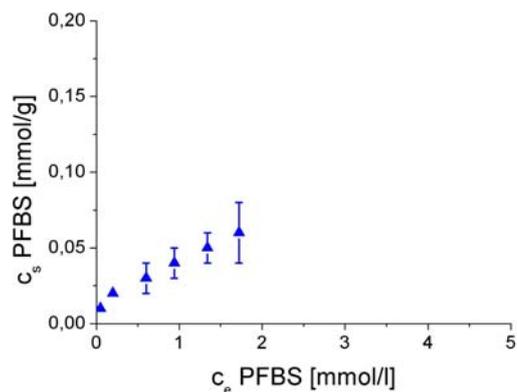


Abbildung 65: Adsorptionsisotherme von PFBS (aus der techn. PFOS-Formulierung) auf Acticarbone in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

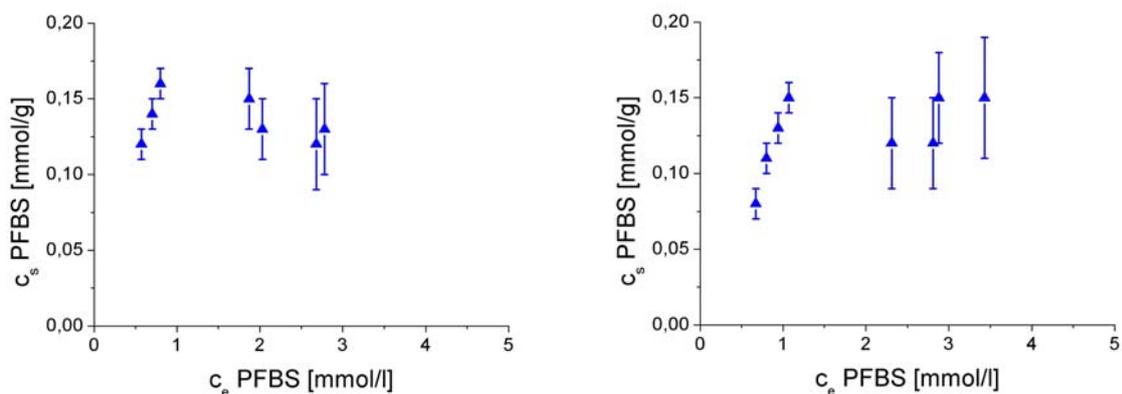


Abbildung 66: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFBS (aus der techn. PFOS-Formulierung) auf MP62 (links) und MP64 (rechts) in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

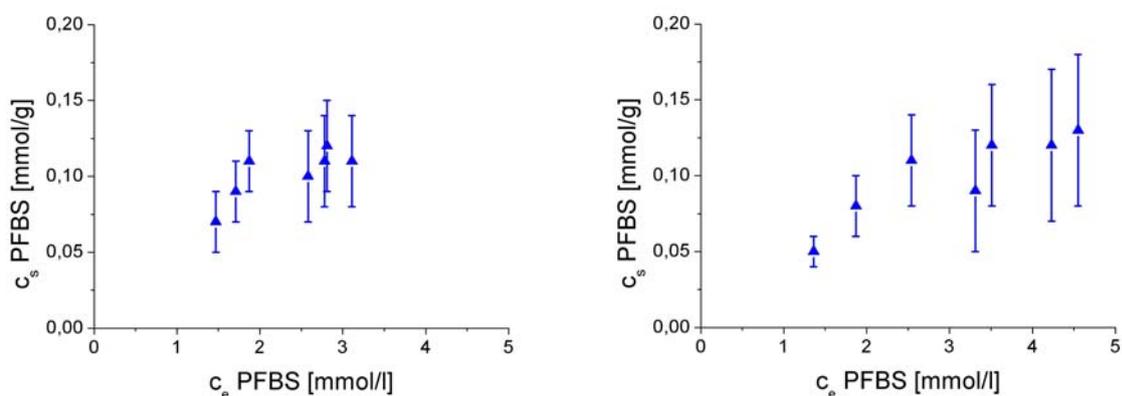


Abbildung 67: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFBS (aus der techn. PFOS-Formulierung) auf MP62 und MP64 in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$ .

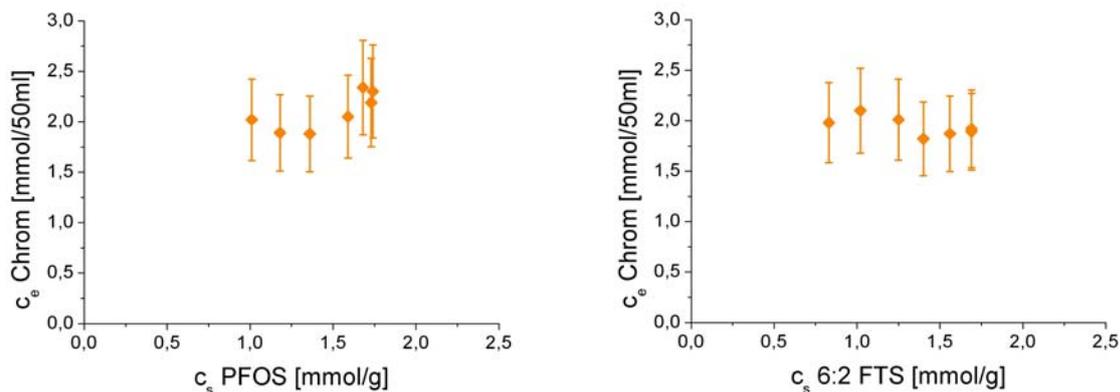


Abbildung 68: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP62 und einer eingestellten Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$  in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids.

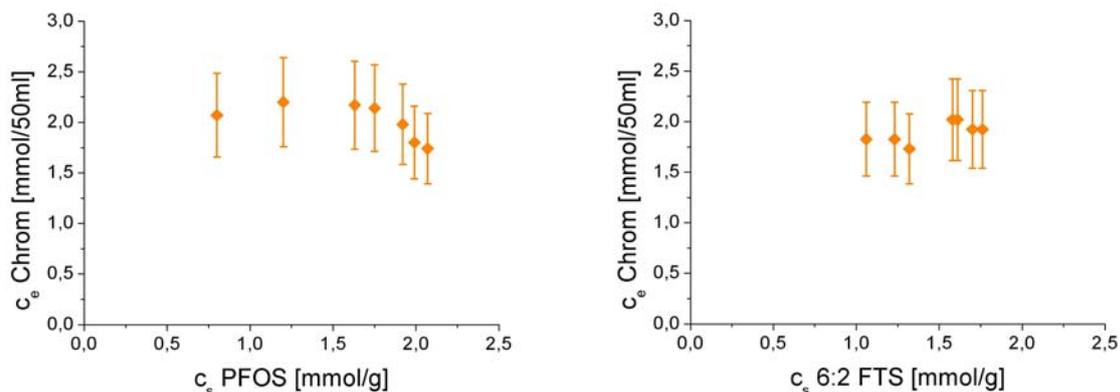


Abbildung 69: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP64 und einer eingestellten Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l  $\text{CrO}_3$  in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids.

Acticarbone Cs(PFOS) [g/g]: 0,090			Acticarbone Cs(6:2 FTS) [g/g]: 0,063		
Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	PFOS [mg]	Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	6:2 FTS [mg]
Wasser	1	5,80 +/- 1,04	Wasser	1	1,20 +/- 0,22
	2	4,00 +/- 0,72		2	0,00 +/- 0,00
Methanol	1	20,60 +/- 3,71	Methanol	1	2,20 +/- 0,40
	2	2,20 +/- 0,40		2	1,20 +/- 0,22
	3	0,00 +/- 0,00		3	0,60 +/- 0,11
$\text{NH}_3$ /Methanol	1	22,20 +/- 4,00	$\text{NH}_3$ /Methanol	1	34,00 +/- 6,12
	2	9,60 +/- 1,73		2	5,40 +/- 0,97
	3	0,00 +/- 0,00		3	1,80 +/- 0,32
	4	4,80 +/- 0,86		4	0,60 +/- 0,11
	5	0,00 +/- 0,00		5	1,60 +/- 0,29

Tabelle 39: Adsorption von PFT auf Acticarbone und Gehalte in den eluierten Phasen.

MP62				MP62			
Cs(PFOS) [g/g]:		0,082		Cs(6:2 FTS) [g/g]:		0,079	
Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	PFOS [mg]		Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	6:2 FTS [mg]	
Wasser	1	0,60	+/- 0,11	Wasser	1	0,00	+/- 0,00
	2	0,00	+/- 0,00		2	1,20	+/- 0,22
Methanol	1	4,20	+/- 0,76	Methanol	1	2,40	+/- 0,43
	2	1,20	+/- 0,22		2	3,00	+/- 0,54
	3	0,80	+/- 0,14		3	0,60	+/- 0,11
NH <sub>3</sub> /Methanol	1	45,60	+/- 8,21	NH <sub>3</sub> /Methanol	1	61,80	+/- 11,12
	2	8,00	+/- 1,44		2	3,40	+/- 0,61
	3	3,20	+/- 0,58		3	0,60	+/- 0,11
	4	0,60	+/- 0,11		4	3,00	+/- 0,54
	5	0,00	+/- 0,00		5	0,60	+/- 0,11
MP62				MP62			
Cs(PFOS) [g/g]:		0,76		Cs(6:2 FTS) [g/g]:		0,57	
Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	PFOS [mg]		Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	6:2 FTS [mg]	
Wasser	1	1,00	+/- 0,18	Wasser	1	16,80	+/- 3,02
	2	0,40	+/- 0,07		2	5,80	+/- 1,04
Methanol	1	17,60	+/- 3,17	Methanol	1	44,60	+/- 8,03
	2	3,00	+/- 0,54		2	4,00	+/- 0,72
	3	4,00	+/- 0,72		3	10,20	+/- 1,84
NH <sub>3</sub> /Methanol	1	388,00	+/- 69,84	NH <sub>3</sub> /Methanol	1	350,60	+/- 63,11
	2	168,00	+/- 30,24		2	144,00	+/- 25,92
	3	6,00	+/- 1,08		3	0,00	+/- 0,00
	4	0,00	+/- 0,00		4	11,40	+/- 2,05
	5	0,00	+/- 0,00		5	0,00	+/- 0,00

Tabelle 40: Adsorption von PFT auf MP62 und Gehalte in den eluierten Phasen.

MP64				MP64			
Cs(PFOS) [g/g]:		0,083		Cs(6:2 FTS) [g/g]:		0,083	
Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	PFOS [mg]		Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	6:2 FTS [mg]	
Wasser	1	0,40	+/- 0,07	Wasser	1	1,40	+/- 0,25
	2	0,20	+/- 0,04		2	0,00	+/- 0,00
Methanol	1	6,40	+/- 1,15	Methanol	1	8,40	+/- 1,51
	2	1,80	+/- 0,32		2	1,20	+/- 0,22
	3	2,40	+/- 0,43		3	1,40	+/- 0,25
NH <sub>3</sub> /Methanol	1	50,80	+/- 9,14	NH <sub>3</sub> /Methanol	1	51,20	+/- 9,22
	2	8,00	+/- 1,44		2	9,80	+/- 1,76
	3	4,00	+/- 0,72		3	1,40	+/- 0,25
	4	2,00	+/- 0,36		4	3,20	+/- 0,58
	5	0,00	+/- 0,00		5	1,20	+/- 0,22
MP64				MP64			
Cs(PFOS) [g/g]:		0,82		Cs(6:2 FTS) [g/g]:		0,61	
Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	PFOS [mg]		Lösungsmittel	Fraktion (jeweils 50 ml)	6:2 FTS [mg]	
Wasser	1	1,4	+/- 0,25	Wasser	1	7,6	+/- 1,37
	2	0,6	+/- 0,11		2	7,8	+/- 1,40
Methanol	1	40	+/- 7,20	Methanol	1	58	+/- 10,44
	2	16	+/- 2,88		2	5,6	+/- 1,01
	3	4	+/- 0,72		3	4,2	+/- 0,76
NH <sub>3</sub> /Methanol	1	418	+/- 75,24	NH <sub>3</sub> /Methanol	1	457,6	+/- 82,37
	2	90	+/- 16,20		2	67,2	+/- 12,10
	3	64	+/- 11,52		3	2,8	+/- 0,50
	4	32	+/- 5,76		4	5,6	+/- 1,01
	5	2	+/- 0,36		5	5,6	+/- 1,01

Tabelle 41: Adsorption von PFT auf MP64 und Gehalte in den eluierten Phasen.

## 6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Stromdichte-Spannungs Kurve nach Liebreich [11].	2
Abbildung 2: Strukturformeln der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und der Perfluorooctansäure (PFOA).	4
Abbildung 3: Strukturformeln des 8:2 Fluortelomeralkohols (8:2 FTOH) und der 6:2 Fluortelomer-sulfonsäure (6:2 FTS).	5
Abbildung 4: Strukturformeln von 1-CF <sub>3</sub> -PFOS und 6-CF <sub>3</sub> -PFOS.	5
Abbildung 5: Elektrofluorierung von Octansulfonylfluorid.	7
Abbildung 6: Kettenwachstums- und Terminierungsreaktion der Fluortelomerisierung.	8
Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage.	20
Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers	21
Abbildung 9: Vergleich der Atmosphärendruck-Ionisationsmethoden hinsichtlich erfassbarem Molekulargewicht des Analyten und benötigter Polarität [234]	22
Abbildung 10: schematische Darstellung der Stabelektroden eines Quadrupol-Massenfilters.	24
Abbildung 11: Schematische Darstellung des QTOF-MS mit dreimaliger Umlenkung des Ionenstrahls (W-Modus)	26
Abbildung 12: Strukturformeln der Säureanionen der in dieser Arbeit untersuchten PFT	30
Abbildung 13: Massenspektren einer Probe von jeweils 2,5 µg/l PFBS, 6:2 FTS und PFOS (von oben) gemessen mit HPLC-QTOF-MS (ESI-). Zu beachten ist die relative Skalierung der Signalintensitäten.	32
Abbildung 14: Massenspektren einer Probe von jeweils 2,5 µg/l PFBS, 6:2 FTS und PFOS (von oben) gemessen mit triple-Quadrupol-MS (ESI-). Zu beachten ist die relative Skalierung der Signalintensitäten.	32
Abbildung 15: Vergleich der relativen Signalintensitäten von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 5,0 µg/l) bei der Detektion mittels QTOF-MS (links) und triple-Quadrupol-MS (rechts).	33
Abbildung 16: Vergleich der Peakflächen von PFBS, 6:2 FTS und PFOS bei der Detektion äquimolarer Konzentrationen (10-150 nmol/l) mittels triple-Quadrupol-MS.	33
Abbildung 17: Bestimmung von Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze mittels HPLC-QTOF-MS (links) und HPLC-triple-Quadrupol-MS (rechts).	35

---

Abbildung 18: relative Standardabweichungen der Peakflächen (n=6) von PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Abhängigkeit der Konzentration bei HPLC-QTOF-MS (links) und HPLC-triple-Quadrupol-MS (rechts) sowie die Toleranzgrenze für BG von 12 %.....	36
Abbildung 19: Vergleich der ermittelten Funktionen nach Gleichung 12 mit den zugrunde liegenden Meßwerten bei der HPLC-QTOF-MS (linke Spalte) und HPLC-triple-Quadrupol-MS (rechte Spalte) für die Analyten PFBS, 6:2 FTS und PFOS (von oben nach unten).....	38
Abbildung 20: Strukturformel des 1,2,3,4- <sup>13</sup> C-Perfluorooctansulfonat-Natriumsalzes ( <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS).....	44
Abbildung 21: Schematischer Verlauf der Spülfolge nach Chrombeize bzw. Chromelektrolyt. ....	46
Abbildung 22: Schema der Badreinigung durch Adsorption von PFT.....	46
Abbildung 23: Wochenverlauf der Gehalte von Chrom und 6:2 FTS in der zweiten Standspüle nach dem Chromelektrolyten.....	51
Abbildung 24: Titrationskurve der 6:2 Fluortelomersulfonsäure (0,024 M) mit 0,05 M Natronlauge.....	55
Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Badreinigung.....	57
Abbildung 26: Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage I an VP OC 1064 und Acticarbone, V <sub>0</sub> : 200 ml, F: 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.....	61
Abbildung 27: Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage I an MP62 und MP64, V <sub>0</sub> : 200 ml, F: 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar. ....	62
Abbildung 28: Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage II an VP OC 1064 und Acticarbone, V <sub>0</sub> : 200 ml, F: 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar.....	64
Abbildung 29: Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage II an MP62 und MP64, V <sub>0</sub> : 200 ml, F: 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar. ....	65
Abbildung 30: Adsorptionsverlauf von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage III an Acticarbone, V <sub>0</sub> : 200 ml, F: 5 ml/min. Die gestrichelte Linie stellt die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar. ....	66

---

Abbildung 31: Vergleich der Adsorptionsverläufe von PFBS, 6:2 FTS und PFOS (jeweils 0,2 mmol/l) aus Vorlage III an MP62 und MP64, $V_0$ : 200 ml, F: 5 ml/min. Die gestrichelten Linien stellen die aus den Daten bestimmten Funktionen der Adsorption dar. ....	67
Abbildung 32: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf Acticarbone in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l $\text{CrO}_3$ . ....	70
Abbildung 33: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von Acticarbone in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids. ....	71
Abbildung 34: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l $\text{CrO}_3$ . ....	73
Abbildung 35: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP62 in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids. ....	73
Abbildung 36: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP64 in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l $\text{CrO}_3$ . ....	74
Abbildung 37: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP64 in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids. ....	75
Abbildung 38: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l $\text{CrO}_3$ . ....	76
Abbildung 39: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFOS und 6:2 FTS auf MP64 in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l $\text{CrO}_3$ . ....	76
Abbildung 40: Verlauf der Chromkonzentrationen im Versuchsbecken im Vergleich mit der dosierten Menge. ....	79
Abbildung 41: Vergleich der PFT-Gehalte im Versuchsbecken mit der dosierten Menge an PFOS. ....	80
Abbildung 42: Verlauf der Messwerte von PFOS und PFBS bei der Adsorption mit MP64 und Aktivkohle im Technikumsversuch. ....	81
Abbildung 43: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (0,18 mmol/g) und 6:2 FTS (0,15 mmol/g) nach Elution von Acticarbone mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol. ....	85
Abbildung 44: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (0,16 mmol/g) und 6:2 FTS (0,18 mmol/g) nach Elution von MP62 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol. ....	86
Abbildung 45: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (0,17 mmol/g) und 6:2 FTS (0,19 mmol/g) nach Elution von MP64 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol. ....	86

---

Abbildung 46: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (1,5 mmol/g) und 6:2 FTS (1,3 mmol/g) nach Elution von MP62 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol.....	87
Abbildung 47: Vergleich der Wiederfindungen von PFOS (1,6 mmol/g) und 6:2 FTS (1,4 mmol/g) nach Elution von MP64 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol.....	87
Abbildung 48: Wiederfindungen nach Extraktion von PFOS in Abhängigkeit der Beladung, des eingesetzten Extraktionsvolumens und der Extraktionszeit (n=3).....	89
Abbildung 49: Wiederfindungen nach Extraktion von PFOS bei Verwendungen von TBA und TEA bzw. ohne Einsatz eines Ionenpaarreagenzes (n=3).....	90
Abbildung 50: Extraktionseffizienzen bei mehrfacher Extraktion mit Ethylacetat (n=3). .....	90
Abbildung 51: Wiederfindungen unter Verwendung verschiedener Mengen an Tetrabutylammonium-bromid (n=3). .....	91
Abbildung 52: Wiederfindungen nach Extraktion verschiedener PFOS-Mengen von MP62 (n=3).....	91
Abbildung 53: Wiederfindungen nach Extraktion verschiedener 6:2 FTS-Mengen von MP64/MP62 (n=3). .....	91
Abbildung 54: Massenspuren der Abbauprodukte aus dem Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat.....	95
Abbildung 55: Massenspuren der Abbauprodukte von 6:2 FTS sowie der beobachteten Decarboxylierungsprodukte, Messung mit HPLC-QTOF-MS (ESI-). .....	96
Abbildung 56: Fragmentierungsmuster von Perfluorheptansäure (oben) und Perfluoroctansäure (unten). .....	98
Abbildung 57: Verlauf der 6:2 FTS Gehalte (n=3) bei der Elektrolyse und nach Spülen der Apparatur (Ende).....	100
Abbildung 58: Massenspuren der Abbauprodukte von 6:2 FTS nach Elektrolyse, Messung mit HPLC-QTOF-MS (ESI-). .....	101
Abbildung 59: schematische Darstellung des Heizkreislaufs des Säulenofens (links) und Vergleich mit dem experimentellen Aufbau (rechts), 1: Säulenofen, 2: Vorlage des Wasserkreislaufs, 3: Beheiztes Wasserbad mit Heizwendel, 4: Pumpe des Heizwasserkreislaufs. ....	107
Abbildung 60: Frontal- und Seitenansicht der Heizwendel im Wasserbad. ....	108
Abbildung 61: Aluminiumblock mit Bohrungen zur Aufnahme von HPLC-Probengefäßen (links) und Verdampfungsapparatur mit Stickstoffzufuhr und Heizplatte (rechts).....	108

---

Abbildung 62: Halterung für 50 ml Schraubdeckelgefäße (links) und befüllte Halterung im Rührwerk (rechts).....	109
Abbildung 63: Schematischer und experimenteller Aufbau des Versuchsreaktors. ....	109
Abbildung 64: Anordnung der Elektroden zur Elektrolyse von 6:2 FTS. ....	110
Abbildung 65: Adsorptionsisotherme von PFBS (aus der techn. PFOS-Formulierung) auf Acticarbone in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> . ....	119
Abbildung 66: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFBS (aus der techn. PFOS-Formulierung) auf MP62 (links) und MP64 (rechts) in Gegenwart einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> .....	119
Abbildung 67: Vergleich der Adsorptionsisothermen von PFBS (aus der techn. PFOS-Formulierung) auf MP62 und MP64 in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> . ....	119
Abbildung 68: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP62 und einer eingestellten Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids. ....	120
Abbildung 69: Chromgehalte in der Lösung beim Einsatz von MP64 und einer eingestellten Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Oberflächenkonzentration des Tensids. ....	120

### 6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Geschätzter Bedarf an PFOS in industriellen Anwendungen in der EU (2004) [49]. .....	9
Tabelle 2: Vergleich der experimentellen Parameter von QTOF-MS und triple-Quadrupol-MS. ....	31
Tabelle 3: Messergebnisse der Bestimmung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode (DIN 32645); Anzahl der Kalibrierproben: 10; Signifikanzniveau $\alpha$ : 0,05; reziproke relative Messunsicherheit $k$ : 3. ....	35
Tabelle 4: Ergebnisse der linearen Regression zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach dem Eurachem-Ansatz und Bestimmungsgrenzen für PFBS, 6:2 FTS und PFOS (n=6, Toleranzwert=12%) nach Auswertung der ermittelten Funktionen für HPLC-QTOF-MS und der HPLC-triple-Quadrupol-MS. ....	37
Tabelle 5: Ergebnisse der Extraktionen von PFBS, 6:2 FTS und PFOS mit Ethylacetat/TBA aus Wasser und 20 g/l CrO <sub>3</sub> . ....	40
Tabelle 6: Parameter zur Bestimmung der Messunsicherheit der Extraktionsmethode. ....	42
Tabelle 7: Ergebnisse der Extraktionen von PFBS, 6:2 FTS und PFOS mit Ethylacetat aus Wasser und 20 g/l CrO <sub>3</sub> . ....	43
Tabelle 8: Vergleich der ermittelten Gehalte mittels externer Kalibrierung und isotopenmarkiertem Standard für die Extraktion von PFOS mit Ethylacetat/TBA aus Wasser und 20 g/l CrO <sub>3</sub> . ....	45
Tabelle 9: Schema der Probennahme für Chromelektrolyt/Chrombeize und die folgenden Standspülen. ....	47
Tabelle 10: PFT-Gehalt in der Chrombeize und der 1. und 3. Standspüle nach der Chrombeize. ....	48
Tabelle 11: PFT-Gehalt im Chromelektrolyten und der 1. und 3. Standspüle nach dem Chromelektrolyten. ....	49
Tabelle 12: Vergleich des erwarteten Chromgehalts mit dem ermittelten Gehalt nach Oxidation von Chrom(III). ....	52
Tabelle 13: Bestimmung von Chrom(III) und Chrom(VI) in Spülbad B4 im Tagesverlauf. ....	52
Tabelle 14: Bestimmung der Tensidgehalte in der Trockenmasse der technischen PFOS-Formulierung. ....	53

---

Tabelle 15: Bestimmung der Tensidgehalte in der Trockenmasse der technischen 6:2 FTS Formulierung.....	54
Tabelle 16: Kenndaten der verwendeten Adsorbentmaterialien aus den Herstellerangaben.....	56
Tabelle 17: Experimentparameter der ersten Versuchsreihe zur kontinuierlichen Badreinigung und eingesetzte Mengen der Adsorbentmaterialien.....	59
Tabelle 18: Zusammensetzungen der Vorlagen in der Versuchsreihe zur kontinuierlichen Badreinigung. In Vorlage III wurden die Adsorber vor Versuchsbeginn mit 1 l einer Lösung von 2,0 g/l CrO <sub>3</sub> in 2,5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gespült.....	60
Tabelle 19: Werte von $k_{ads}$ und $K_{ads}$ für PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Vorlage I bei der Adsorption auf verschiedenen Adsorbentmaterialien. Ebenfalls angegeben ist der Korrelationskoeffizient $r^2$ aus der Auftragung von $\log(c_t/c_0)$ gegen $m$ .....	63
Tabelle 20: Werte von $k_{ads}$ und $K_{ads}$ für PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Vorlage II bei der Adsorption auf verschiedenen Adsorbentmaterialien. Ebenfalls angegeben ist der Korrelationskoeffizient $r^2$ aus der Auftragung von $\log(c_t/c_0)$ gegen $m$ .....	65
Tabelle 21: Werte von $k_{ads}$ und $K_{ads}$ für PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Vorlage III bei der Adsorption auf verschiedenen Adsorbentmaterialien. Ebenfalls angegeben ist der Korrelationskoeffizient $r^2$ aus der Auftragung von $\log(c_t/c_0)$ gegen $m$ bzw. $\ln(c_t/c_0)$ gegen $t$ .....	67
Tabelle 22: PFT-Gehalte in den Vorlagen nach 24 Stunden in Prozent der Startkonzentration.....	68
Tabelle 23: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf Aktivkohlegranulat bei einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> und Vergleich der Werte mit Literaturdaten der Adsorption von PFOS aus gepufferter wässriger Lösung.....	72
Tabelle 24: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 bei einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> .....	73
Tabelle 25: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf MP64 bei einer Ausgangskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> .....	74
Tabelle 26: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS auf Amberlite IRA 400 aus gepufferter wässriger Lösung nach [137].....	75
Tabelle 27: Langmuir-Koeffizienten der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS auf MP62 und MP64 bei einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> .....	77
Tabelle 28: Experimentparameter der Technikumsversuche.....	79
Tabelle 29: PFOS-Gehalte in den Spülphasen (jeweils 200 ml) bei der Elution von 1,0 g PFOS / g MP64.....	83

---

---

Tabelle 30: Fluoridgehalte in den Proben nach Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat im Mikrowellenreaktor unter Variation von Temperatur und Zeit. ....	93
Tabelle 31: Reaktionsbedingungen beim Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat im Mikrowellenreaktor unter Variation der zugesetzten Menge an Kaliumperoxodisulfat..	94
Tabelle 32: Fluoridgehalte in den Proben nach Abbau von 6:2 FTS mit Peroxodisulfat im Mikrowellenreaktor unter Variation der zugesetzten Menge an Kaliumperoxodisulfat..	94
Tabelle 33: m/z-Verhältnisse und Strukturformeln der Perfluorcarbonsäuren, die durch stufenweisen Abbau von 6:2 FTS erhalten werden sowie der durch Decarboxylierung gebildeten Carbanionen.....	97
Tabelle 34: Ergebnisse der Präzisionsmassenbestimmung der Perfluorcarbonsäuren.....	99
Tabelle 35: Ergebnisse der Präzisionsmassenbestimmung der Perfluorcarbonsäuren nach Elektrolyse von 6:2 FTS.....	101
Tabelle 36: Experimentelle Parameter der Elektrolyse von 6:2 FTS.....	110
Tabelle 37: Flussraten bei der kontinuierlichen Adsorption mit dem Säulen-Batch-Reaktor. ....	118
Tabelle 38: Eingesetzte Mengen von Adsorber, PFT und Chrom bei der Messung der Adsorptionsisothermen in Gegenwart einer Gleichgewichtskonzentration von 4,0 g/l CrO <sub>3</sub> .....	118
Tabelle 39: Adsorption von PFT auf Acticarbone und Gehalte in den eluierten Phasen.....	120
Tabelle 40: Adsorption von PFT auf MP62 und Gehalte in den eluierten Phasen. ....	121
Tabelle 41: Adsorption von PFT auf MP64 und Gehalte in den eluierten Phasen. ....	121

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Fricke, M. und Lahl, U.; "*Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission*"; Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie;(2005) 36 - 49
- [2] Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates (12-12-2006)
- [3] Lausmann, G. A. und Unruh, J. N.; "*Die galvanische Verchromung*"; Eugen G. Leuze Verlag (2006)
- [4] Morus, I. R.; "*Galvanic cultures: electricity and life in the early nineteenth century*"; Endeavour; **22** (1998) 7 - 11
- [5] Kipnis, N.; "*Galvani, Luigi and the Debate on Animal Electricity, 1791-1800*"; Annals of Science; **44** (1987) 107 - 142
- [6] Geuther, A.; "*Electrolytische Versuche*"; Annalen der Chemie und Pharmacie; **99** (1856) 314 - 333
- [7] Buff, H.; "*Ueber das Verhalten der Chromsäure unter der Einwirkung des elektrischen Stromes*"; Annalen der Chemie und Pharmacie; **101** (1857) 1 - 20
- [8] Placet, E. and Bonnet, J.; "*Process of Electrodeposition of Chromium*"; US 526 114 (18-9-1894)
- [9] Reese, C. L.; "*The Action of Chromic Acid on Hydrogen*"; American chemical Journal; **22** (1899) 158 - 164
- [10] Carveth, H. R. und Curry, B. E.; "*Electrolytic Chromium II*"; Journal of Physical Chemistry; **9** (1905) 353 - 380
- [11] Liebreich, E.; "*Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von metallischem Chrom*"; DRP 398 054 (8-3-1920)
- [12] Sargent, G. J.; "*Electrolytic Chromium*"; Transactions of the American Electrochemical Society; **37** (1920) 479 - 497
- [13] Müller, E.; "*The cathodic film in the electrolytic reduction of aqueous chromic acid solutions*"; Transactions of the Faraday Society; **31** (1935) 1194 - 1203
- [14] Siemens, A.; "*Gegenwärtiger Stand der Verchromungstechnik*"; Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie; **34** (1928) 264 - 269
- [15] Carveth, H. R. und Mott, W. R.; "*Electrolytic Chromium I*"; Journal of Physical Chemistry; **9** (1905) 231 - 256
- [16] Hoare, J. P. und Laboda, M. A.; "*Fluoride-Based Catalysts for the Electrodeposition of Chromium*"; Journal of the Electrochemical Society; **132** (1985) 798 - 801

- 
- [17] Radnai, T. und Dorgai, C.; "An X-Ray-Diffraction Study of the Structure of Dichromate and Trichromate Ions in Solutions Used for Electrochemical Chromium Deposition"; *Electrochimica Acta*; **37** (1992) 1239 - 1245
- [18] OECD; "Results of Survey on Production and Use of PFOS, PFAS and PFOA, Related Substances and Products/Mixtures Containing these Substances"; OECD (2005)
- [19] Renner, R.; "Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals"; *Environmental Science & Technology*; **35** (2001) 155A - 160A
- [20] 3M Company; "The Science of Organic Fluorochemistry"; 3M Company, St. Paul MN (1999)
- [21] Erkoc, S. und Erkoc, F.; "Structural and electronic properties of PFOS and LiPFOS"; *Journal of Molecular Structure-Theochem*; **549** (2001) 289 - 293
- [22] Torres, F. J., Ochoa-Herrera, V., Blowers, P. und Sierra-Alvarez, R.; "Ab initio study of the structural, electronic, and thermodynamic properties of linear perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its branched isomers"; *Chemosphere*; **76** (2009) 1143 - 1149
- [23] Zhang, X. R. und Lerner, M. M.; "Structural refinement of the perfluorooctanesulfonate anion and its graphite intercalation compounds"; *Physical Chemistry Chemical Physics*; **1** (1999) 5065 - 5069
- [24] Comninellis, C., Javet, P. und Plattner, E.; "Electrochemical Perfluorination of Organic-Acids - Contribution to Knowledge of Mechanism"; *Journal of Applied Electrochemistry*; **4** (1974) 289 - 292
- [25] Gross, U., Rudiger, S. und Dimitrov, A.; "Persistent fluorocarbon radicals generated by elemental and electrochemical fluorination"; *Journal of Fluorine Chemistry*; **76** (1996) 139 - 144
- [26] Ignat'ev, N. V., Welz-Biermann, U., Heider, U., Kucheryna, A., von Ahsen, S., Habel, W., Sartori, P. und Willner, H.; "Carbon-chain isomerization during the electrochemical fluorination in anhydrous hydrogen fluoride - a mechanistic study"; *Journal of Fluorine Chemistry*; **124** (2003) 21 - 37
- [27] Ilayaraja, N., Manivel, A., Velayutham, D. und Noel, M.; "Effect of alkyl chain length on the electrochemical perfluorination of n-alkane (C-6-C-10) carboxylic acid chlorides"; *Journal of Applied Electrochemistry*; **38** (2008) 175 - 186
- [28] Langlois, I. und Oehme, M.; "Structural identification of isomers present in technical perfluorooctane sulfonate by tandem mass spectrometry"; *Rapid Communications in Mass Spectrometry*; **20** (2006) 844 - 850
- [29] Mccallum, C. und Pethybridge, A. D.; "Conductance of Acids in Dimethyl-Sulfoxide .2. Conductance of Some Strong Acids in DmsO at 25 Degrees C"; *Electrochimica Acta*; **20** (1975) 815 - 818
- [30] Howells, R. D. und Mccown, J. D.; "Trifluoromethanesulfonic Acid and Derivatives"; *Chemical Reviews*; **77** (1977) 69 - 92
-

- [31] Haszeldine, R. N. und Kidd, J. M.; "*Perfluoroalkyl Derivatives of Sulphur .I. Trifluoromethanesulphonic Acid*"; Journal of the Chemical Society;(1954) 4228 - 4232
- [32] Burns, D. C., Ellis, D. A., Li, H., McMurdo, C. J. und Webster, E.; "*Experimental pK(a) Determination for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and the Potential Impact of pK(a) Concentration Dependence on Laboratory-Measured Partitioning Phenomena and Environmental Modeling*"; Environmental Science & Technology; **42** (2008) 9283 - 9288
- [33] Cheng, J., Psillakis, E., Hoffmann, M. R. und Colussi, A. J.; "*Acid Dissociation versus Molecular Association of Perfluoroalkyl Oxoacids: Environmental Implications*"; Journal of Physical Chemistry A; **113** (2009) 8152 - 8156
- [34] Goss, K. U.; "*The pK(a) values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids*"; Environmental Science & Technology; **42** (2008) 456 - 458
- [35] Brooke, D., Footitt, A. und Nwaogu, T. A.; "*Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS)*"; Environment Agency (UK) (2004)
- [36] OECD; "*Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts*"; OECD (2002)
- [37] Barton, C. A., Botelho, M. A. und Kaiser, M. A.; "*Solid Vapor Pressure and Enthalpy of Sublimation for Ammonium Perfluorooctanoate*"; Journal of Chemical and Engineering Data; **54** (2009) 752 - 755
- [38] Henne, A. L. und Zimmerschied, W. J.; "*Fluorinated Acids*"; Journal of the American Chemical Society; **69** (1947) 281 - 283
- [39] Henne, A. L. und Fox, C. J.; "*Ionization Constants of Fluorinated Acids*"; Journal of the American Chemical Society; **73** (1951) 2323 - 2325
- [40] Jiao, H. J., Le Stang, S., Soos, T., Meier, R., Kowski, K., Rademacher, P., Jafarpour, L., Hamard, J. B., Nolan, S. P. und Gladysz, J. A.; "*How to insulate a reactive site from a perfluoroalkyl group: Photoelectron spectroscopy, calorimetric, and computational studies of long-range electronic effects in fluororous phosphines P((CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>)(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*"; Journal of the American Chemical Society; **124** (2002) 1516 - 1523
- [41] Chemical Rubber Company; "*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th ed.*"; Taylor & Francis (2008)
- [42] Tsang, W., Burgess, D. R. und Babushok, V.; "*On the incinerability of highly fluorinated organic compounds*"; Combustion Science and Technology; **139** (1998) 385 - 402
- [43] 3M Company; "*Fluorochemical use, distribution and release overview*"; 3M Company, St. Paul MN (1999)
- [44] 3M Company; "*Phase-Out Plan for POSF-Based Products*"; 3M Company, St. Paul, MN (2000)

- 
- [45] Armitage, J. M., Schenker, U., Scheringer, M., Martin, J. W., MacLeod, M. und Cousins, I. T.; "*Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Precursor Compounds in Relation to Temporal Trends in Wildlife Exposure*"; Environmental Science & Technology; **43** (2009) 9274 - 9280
- [46] Paul, A. G., Jones, K. C. und Sweetman, A. J.; "*A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate*"; Environmental Science & Technology; **43** (2009) 386 - 392
- [47] Clara, M., Scheffknecht, C., Scharf, S., Weiss, S. und Gans, O.; "*Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources - identification of relevant branches*"; Water Science and Technology; **58** (2008) 59 - 66
- [48] Pistocchi, A. und Loos, R.; "*A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA*"; Environmental Science & Technology; **43** (2009) 9237 - 9244
- [49] Footitt, A., Nwaogu, T. A. und Brooke, D.; "*Perfluorooctane Sulphonate, Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks*"; Department for Environmental, Food and Rural Affairs & the Environment Agency for England and Wales (2004)
- [50] OECD; "*Results on the 2006 Survey on Production and Use of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Their Related Substances and Products/Mixtures Containing these Substances*"; OECD (2006)
- [51] Renner, R.; "*The long and the short of perfluorinated replacements*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 12 - 13
- [52] Renner, R.; "*The fate of fluorotelomer firefighting foams*"; Environmental Science & Technology; **41** (2007) 7197 - 7198
- [53] Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. und Korzeniowski, S. H.; "*Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 32 - 44
- [54] Armitage, J. M., MacLeod, M. und Cousins, I. T.; "*Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanoate (PFO) Emitted from Direct Sources Using a Multispecies Mass Balance Model*"; Environmental Science & Technology; **43** (2009) 1134 - 1140
- [55] Armitage, J., Cousins, I. T., Buck, R. C., Prevedouros, K., Russell, M. H., MacLeod, M. und Korzeniowski, S. H.; "*Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 6969 - 6975
- [56] Enevoldsen, R. und Juhler, R. K.; "*Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds*"; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **398** (2010) 1161 - 1172
- [57] Moody, C. A. und Field, J. A.; "*Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity*"; Environmental Science & Technology; **33** (1999) 2800 - 2806
-

- [58] Murakami, M., Shinohara, H. und Takada, H.; "*Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs)*"; *Chemosphere*; **74** (2009) 487 - 493
- [59] Schultz, M. M., Barofsky, D. F. und Field, J. A.; "*Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS*"; *Environmental Science & Technology*; **38** (2004) 1828 - 1835
- [60] Schultz, M. M., Barofsky, D. F. und Field, J. A.; "*Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry - Characterization of municipal wastewaters*"; *Environmental Science & Technology*; **40** (2006) 289 - 295
- [61] Boulanger, B., Vargo, J. D., Schnoor, J. L. und Hornbuckle, K. C.; "*Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product*"; *Environmental Science & Technology*; **39** (2005) 5524 - 5530
- [62] Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Huther, J., Failing, K., Georgii, S. und Brunn, H.; "*Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants*"; *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*; **57** (2009) 289 - 298
- [63] Ahrens, L., Felizeter, S., Sturm, R., Xie, Z. Y. und Ebinghaus, R.; "*Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany*"; *Marine Pollution Bulletin*; **58** (2009) 1326 - 1333
- [64] Skutlarek, D., Exner, M. und Farber, H.; "*Perfluorinated surfactants in surface and drinking water*"; *Environmental Science and Pollution Research*; **13** (2006) 299 - 307
- [65] Yu, J., Hu, J. Y., Tanaka, S. und Fujii, S.; "*Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants*"; *Water Research*; **43** (2009) 2399 - 2408
- [66] Key, B. D., Howell, R. D. und Criddle, C. S.; "*Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas sp. strain D2**"; *Environmental Science & Technology*; **32** (1998) 2283 - 2287
- [67] Huset, C. A., Chiaia, A. C., Barofsky, D. F., Jonkers, N., Kohler, H. P. E., Ort, C., Giger, W. und Field, J. A.; "*Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley watershed, Switzerland*"; *Environmental Science & Technology*; **42** (2008) 6369 - 6377
- [68] Moller, A., Ahrens, L., Sturm, R., Westerveld, J., van der Wielen, F., Ebinghaus, R. und de Voogt, P.; "*Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed*"; *Environmental Pollution*; **158** (2010) 3243 - 3250
- [69] Ericson, I., Domingo, J. L., Nadal, M., Bigas, E., Llebaria, X., van Bavel, B. und Lindstrom, G.; "*Levels of Perfluorinated Chemicals in Municipal Drinking Water from Catalonia, Spain: Public Health Implications*"; *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*; **57** (2009) 631 - 638

- 
- [70] Delinsky, A. D., Strynar, M. J., Mccann, P. J., Varns, J. L., McMillan, L., Nakayama, S. F. und Lindstrom, A. B.; "*Geographical Distribution of Perfluorinated Compounds in Fish from Minnesota Lakes and Rivers*"; *Environmental Science & Technology*; **44** (2010) 2549 - 2554
- [71] Gebbink, W. A., Hebert, C. E. und Letcher, R. J.; "*Perfluorinated Carboxylates and Sulfonates and Precursor Compounds in Herring Gull Eggs from Colonies Spanning the Laurentian Great Lakes of North America*"; *Environmental Science & Technology*; **43** (2009) 7443 - 7449
- [72] Gebbink, W. A. und Letcher, R. J.; "*Linear and Branched Perfluorooctane Sulfonate Isomer Patterns in Herring Gull Eggs from Colonial Sites Across the Laurentian Great Lakes*"; *Environmental Science & Technology*; **44** (2010) 3739 - 3745
- [73] Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldridge, J. S., Butenhoff, J. L. und Dick, L. A.; "*Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River*"; *Environmental Science & Technology*; **36** (2002) 1681 - 1685
- [74] Nakayama, S. F., Strynar, M. J., Reiner, J. L., Delinsky, A. D. und Lindstrom, A. B.; "*Determination of Perfluorinated Compounds in the Upper Mississippi River Basin*"; *Environmental Science & Technology*; **44** (2010) 4103 - 4109
- [75] Nakata, H., Kannan, K., Nasu, T., Cho, H. S., Sinclair, E. und Takemura, A.; "*Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: Environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems*"; *Environmental Science & Technology*; **40** (2006) 4916 - 4921
- [76] Pan, G. und You, C.; "*Sediment-water distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Yangtze River Estuary*"; *Environmental Pollution*; **158** (2010) 1363 - 1367
- [77] Pan, Y. Y., Shi, Y. L., Wang, Y. W., Cai, Y. Q. und Jiang, G. B.; "*Investigation of perfluorinated compounds (PFCs) in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China*"; *Journal of Environmental Monitoring*; **12** (2010) 508 - 513
- [78] Boulanger, B., Peck, A. M., Schnoor, J. L. und Hornbuckle, K. C.; "*Mass budget of perfluorooctane surfactant in Lake Ontario*"; *Environmental Science & Technology*; **39** (2005) 74 - 79
- [79] Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S. und Luthy, R. G.; "*Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge*"; *Environmental Science & Technology*; **39** (2005) 3946 - 3956
- [80] Higgins, C. P. und Luthy, R. G.; "*Sorption of perfluorinated surfactants on sediments*"; *Environmental Science & Technology*; **40** (2006) 7251 - 7256
- [81] Johnson, R. L., Anschutz, A. J., Smolen, J. M., Simcik, M. F. und Penn, R. L.; "*The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces*"; *Journal of Chemical and Engineering Data*; **52** (2007) 1165 - 1170
- [82] Pan, G., Jia, C. X., Zhao, D. Y., You, C., Chen, H. und Jiang, G. B.; "*Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments*"; *Environmental Pollution*; **157** (2009) 325 - 330
-

- [83] Tang, C. Y., Fu, Q. S., Gao, D. W., Criddle, C. S. und Leckie, J. O.; "*Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces*"; Water Research; **44** (2010) 2654 - 2662
- [84] Ahrens, L., Xie, Z. Y. und Ebinghaus, R.; "*Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from Northern Europe, Atlantic Ocean, and Southern Ocean*"; Chemosphere; **78** (2010) 1011 - 1016
- [85] Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G. und Gamo, T.; "*A global survey of perfluorinated acids in oceans*"; Marine Pollution Bulletin; **51** (2005) 658 - 668
- [86] Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G. und Gamo, T.; "*Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry*"; Environmental Science & Technology; **38** (2004) 5522 - 5528
- [87] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. und Giesy, J. P.; "*Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas*"; Environmental Science & Technology; **36** (2002) 3210 - 3216
- [88] van de Vijver, K. I., Hoff, P. T., Das, K., Van Dongen, W., Esmans, E. L., Jauniaux, T., Bouquegneau, J.-M., Blust, R. und de Coen, W.; "*Perfluorinated Chemicals Infiltrate Ocean Waters: Link between Exposure Levels and Stable Isotope Ratios in Marine Mammals*"; Environmental Science & Technology; **37** (2003) 5545 - 5550
- [89] Houde, M., Wells, R. S., Fair, P. A., Bossart, G. D., Hohn, A. A., Rowles, T. K., Sweeney, J. C., Solomon, K. R. und Muir, D. C. G.; "*Polyfluoroalkyl compounds in free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean*"; Environmental Science & Technology; **39** (2005) 6591 - 6598
- [90] Kannan, K., Franson, J. C., Bowerman, W. W., Hansen, K. J., Jones, J. D. und Giesy, J. P.; "*Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses*"; Environmental Science & Technology; **35** (2001) 3065 - 3070
- [91] Kannan, K., Hansen, K. J., Wade, T. L. und Giesy, J. P.; "*Perfluorooctane sulfonate in oysters, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and the Chesapeake Bay, USA*"; Archives of Environmental Contamination and Toxicology; **42** (2002) 313 - 318
- [92] Dorneles, P. R., Lailson-Brito, J., Azevedo, A. F., Meyer, J., Vidal, L. G., Fragoso, A. B., Torres, J. P., Malm, O., Blust, R. und Das, K.; "*High accumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in marine tucuxi dolphins (*Sotalia guianensis*) from the Brazilian coast*"; Environmental Science & Technology; **42** (2008) 5368 - 5373
- [93] So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Giesy, J. P., Zheng, J., Fang, Z., Im, S. H. und Lam, P. K. S.; "*Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea*"; Environmental Science & Technology; **38** (2004) 4056 - 4063
- [94] Tao, L., Kannan, K., Kajiwara, N., Costa, M. M., Fillmann, G., Takahashi, S. und Tanabe, S.; "*Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Albatrosses*,

- Elephant Seals, Penguins, and Polar Skuas from the Southern Ocean*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 7642 - 7648
- [95] Verreault, J., Houde, M., Gabrielsen, G. W., Berger, U., Haukas, M., Letcher, R. J. und Muir, D. C. G.; "*Perfluorinated alkyl substances in plasma, liver, brain, and eggs of glaucous gulls (*Larus hyperboreus*) from the Norwegian Arctic*"; Environmental Science & Technology; **39** (2005) 7439 - 7445
- [96] D'Eon, J. C., Hurley, M. D., Wallington, T. J. und Mabury, S. A.; "*Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH: Kinetics and mechanism of reaction with OH*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 1862 - 1868
- [97] Ellis, D. A., Martin, J. W., Muir, D. C. G. und Mabury, S. A.; "*The use of F-19 NMR and mass spectrometry for the elucidation of novel fluorinated acids and atmospheric fluoroacid precursors evolved in the thermolysis of fluoropolymers*"; Analyst; **128** (2003) 756 - 764
- [98] Ellis, D. A., Martin, J. W., Mabury, S. A., Hurley, M. D., Andersen, M. P. S. und Wallington, T. J.; "*Atmospheric lifetime of fluorotelomer alcohols*"; Environmental Science & Technology; **37** (2003) 3816 - 3820
- [99] Ellis, D. A., Martin, J. W., De Silva, A. O., Mabury, S. A., Hurley, M. D., Andersen, M. P. S. und Wallington, T. J.; "*Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids*"; Environmental Science & Technology; **38** (2004) 3316 - 3321
- [100] Martin, J. W., Ellis, D. A., Mabury, S. A., Hurley, M. D. und Wallington, T. J.; "*Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 864 - 872
- [101] Plumlee, M. H., McNeill, K. und Reinhard, M.; "*Indirect Photolysis of Perfluorochemicals: Hydroxyl Radical-Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamido Acetate (N-EtFOSAA) and Other Perfluoroalkanesulfonamides*"; Environmental Science & Technology; **43** (2009) 3662 - 3668
- [102] Barber, J. L., Berger, U., Chaemfa, C., Huber, S., Jahnke, A., Temme, C. und Jones, K. C.; "*Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe*"; Journal of Environmental Monitoring; **9** (2007) 530 - 541
- [103] Jahnke, A., Berger, U., Ebinghaus, R. und Temme, C.; "*Latitudinal gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53 degrees N-33 degrees S)*"; Environmental Science & Technology; **41** (2007) 3055 - 3061
- [104] Moriwaki, H., Takata, Y. und Arakawa, R.; "*Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes*"; Journal of Environmental Monitoring; **5** (2003) 753 - 757

- [105] McMurdo, C. J., Ellis, D. A., Webster, E., Butler, J., Christensen, R. D. und Reid, L. K.; "*Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water - Air transport of gaseous PFOA*"; *Environmental Science & Technology*; **42** (2008) 3969 - 3974
- [106] Young, C. J., Furdui, V. I., Franklin, J., Koerner, R. M., Muir, D. C. G. und Mabury, S. A.; "*Perfluorinated acids in arctic snow: New evidence for atmospheric formation*"; *Environmental Science & Technology*; **41** (2007) 3455 - 3461
- [107] Beach, S. A., Newsted, J. L., Coady, K. und Giesy, J. P.; "*Ecotoxicological evaluation of perfluorooctanesulfonate (PFOS)*"; *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 186; **186** (2006) 133 - 174
- [108] Fernandez-Sanjuan, M., Meyer, J., Damasio, J., Faria, M., Barata, C. und Lacorte, S.; "*Screening of perfluorinated chemicals (PFCs) in various aquatic organisms*"; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; **398** (2010) 1447 - 1456
- [109] Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R. und Muir, D. C. G.; "*Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)*"; *Environmental Toxicology and Chemistry*; **22** (2003) 189 - 195
- [110] Giesy, J. P. und Kannan, K.; "*Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife*"; *Environmental Science & Technology*; **35** (2001) 1339 - 1342
- [111] Kannan, K., Koistinen, J., Beckmen, K., Evans, T., Gorzelany, J. F., Hansen, K. J., Jones, P. D., Helle, E., Nyman, M. und Giesy, J. P.; "*Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals*"; *Environmental Science & Technology*; **35** (2001) 1593 - 1598
- [112] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K. S., Loganathan, B. G., Mohd, M. A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J. H. und Aldous, K. M.; "*Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries*"; *Environmental Science & Technology*; **38** (2004) 4489 - 4495
- [113] Olsen, G. W., Hansen, K. J., Stevenson, L. A., Burris, J. M. und Mandel, J. H.; "*Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals*"; *Environmental Science & Technology*; **37** (2003) 888 - 891
- [114] Olsen, G. W., Mair, D. C., Church, T. R., Ellefson, M. E., Reagen, W. K., Boyd, T. M., Herron, R. M., Medhdizadehkashi, Z., Nobilett, J. B., Rios, J. A., Butenhoff, J. L. und Zobel, L. R.; "*Decline in perfluorooctanesulfonate and other polyfluoroalkyl chemicals in American Red Cross adult blood donors, 2000-2006*"; *Environmental Science & Technology*; **42** (2008) 4989 - 4995
- [115] Olsen, G. W., Burris, J. M., Ehresman, D. J., Froehlich, J. W., Seacat, A. M., Butenhoff, J. L. und Zobel, L. R.; "*Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers*"; *Environmental Health Perspectives*; **115** (2007) 1298 - 1305
- [116] Zhang, X., Chen, L., Fei, X. C., Ma, Y. S. und Gao, H. W.; "*Binding of PFOS to serum albumin and DNA: insight into the molecular toxicity of perfluorochemicals*"; *Bmc Molecular Biology*; **10** (2009)

- 
- [117] Alexander, B. H. und Olsen, G. W.; "*Bladder cancer in perfluorooctanesulfonyl fluoride manufacturing workers*"; *Annals of Epidemiology*; **17** (2007) 471 - 478
- [118] Eriksen, K. T., Raaschou-Nielsen, O., Sorensen, M., Roursgaard, M., Loft, S. und Moller, P.; "*Genotoxic potential of the perfluorinated chemicals PFOA, PFOS, PFBS, PFNA and PFHxA in human HepG2 cells*"; *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*; **700** (2010) 39 - 43
- [119] Pabel, U., Woelfle, D., Lahrssen-Wiederholt, M. und Lampen, A.; "*Toxicology of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS)*"; *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit-Journal of Consumer Protection and Food Safety*; **3** (2008) 252 - 258
- [120] 3M Environmental Laboratory; "*Analytical Laboratory Report on the Determination of the Presence and Concentration of Potassium Perfluorooctanesulfonate in the Serum and Liver of Sprague-Dawley Rats Exposed to PFOS via Gavage*"; U.S. EPA Public Docket AR 226-1070a (2000)
- [121] Seed, J.; "*Hazard Assessment and Biomonitoring Data on Perfluorooctane Sulfonate - PFOS*"; United States Environmental Protection Agency, Washington D.C. (2000)
- [122] Renner, R.; "*Perfluorinated compounds linked to carcinogenicity in vitro*"; *Environmental Science & Technology*; **35** (2001) 180A - 180A
- [123] Upham, B. L., Deocampo, N. D., Wurl, B. und Trosko, J. E.; "*Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length of the fluorinated tail*"; *International Journal of Cancer*; **78** (1998) 491 - 495
- [124] Phillips, M. M., Dinglasan-Panlilio, M. J. A., Mabury, S. A., Solomon, K. R. und Sibley, P. K.; "*Fluorotelomer acids are more toxic than perfluorinated acids*"; *Environmental Science & Technology*; **41** (2007) 7159 - 7163
- [125] Nilsson, H., Kärrman, A., Rotander, A., van Bavel, B., Lindström, G. und Westberg, H.; "*Inhalation Exposure to Fluorotelomer Alcohols Yield Perfluorocarboxylates in Human Blood?*"; *Environmental Science & Technology*; **44** (2010) 7717 - 7722
- [126] "*Proposed actions on fluorosurfactants*"; *Environmental Science & Technology*; **35** (2001) 13A - 15A
- [127] Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T. und Hoffmann, M. R.; "*Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)*"; *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*; **3** (2009) 129 - 151
- [128] Tang, C. Y., Fu, Q. S., Criddle, C. S. und Leckie, J. O.; "*Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater*"; *Environmental Science & Technology*; **41** (2007) 2008 - 2014
- [129] Tang, C. Y. Y., Fu, Q. S., Robertson, A. P., Criddle, C. S. und Leckie, J. O.; "*Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from*
-

- semiconductor wastewater*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 7343 - 7349
- [130] Zhou, Q., Deng, S. B., Yu, Q., Zhang, Q. Y., Yu, G., Huang, J. und He, H. P.; "*Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites*"; Chemosphere; **78** (2010) 688 - 694
- [131] Gavette, J. V., McGrath, J. M., Spuches, A. M., Sargent, A. L. und Allen, W. E.; "*Fluorous Effects in Amide-Based Receptors for Anions*"; Journal of Organic Chemistry; **74** (2009) 3706 - 3710
- [132] Zhang, X. L., Niu, H. Y., Pan, Y. Y., Shi, Y. L. und Cai, Y. Q.; "*Chitosan-Coated Octadecyl-Functionalized Magnetite Nanoparticles: Preparation and Application in Extraction of Trace Pollutants from Environmental Water Samples*"; Analytical Chemistry; **82** (2010) 2363 - 2371
- [133] Deng, S. B., Shuai, D. M., Yu, Q., Huang, J. und Yu, G.; "*Selective sorption of perfluorooctane sulfonate on molecularly imprinted polymer adsorbents*"; Frontiers of Environmental Science & Engineering in China; **3** (2009) 171 - 177
- [134] Hansen, M. C., Borresen, M. H., Schlabach, M. und Cornelissen, G.; "*Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon*"; Journal of Soils and Sediments; **10** (2010) 179 - 185
- [135] Qu, Y., Zhang, C. J., Li, F., Bo, X. W., Liu, G. F. und Zhou, Q.; "*Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon*"; Journal of Hazardous Materials; **169** (2009) 146 - 152
- [136] Ochoa-Herrera, V. und Sierra-Alvarez, R.; "*Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge*"; Chemosphere; **72** (2008) 1588 - 1593
- [137] Yu, Q., Zhang, R. Q., Deng, S. B., Huang, J. und Yu, G.; "*Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study*"; Water Research; **43** (2009) 1150 - 1158
- [138] Arden, T. V.; "*Wasserreinigung durch Ionenaustausch*"; Vulkan-Verlag, Essen (1973)
- [139] Dorfner, K.; "*Ionenaustauscher, 3. Auflage*"; Walter de Gruyter & Co., Berlin (1970)
- [140] Hancke, K. und Wilhelm, S.; "*Wasseraufbereitung, Chemie und chemische Verfahrenstechnik, 6. Auflage*"; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2003)
- [141] Carter, K. E. und Farrell, J.; "*Removal of Perfluorooctane and Perfluorobutane Sulfonate from Water via Carbon Adsorption and Ion Exchange*"; Separation Science and Technology; **45** (2010) 762 - 767
- [142] Lampert, D. J., Frisch, M. A. und Speitel Jr, G. E.; "*Removal of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate from Wastewater by Ion Exchange*"; Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management; **11** (2007) 60 - 68

- 
- [143] Sweetser, P. B.; "*Decomposition of Organic Fluorine Compounds by Wickbold Oxyhydrogen Flame Combustion Method*"; Analytical Chemistry; **28** (1956) 1766 - 1768
- [144] Wickbold, R.; "*Die Quantitative Verbrennung Fluor-Haltiger Organischer Substanzen*"; Angewandte Chemie; **66** (1954) 173 - 174
- [145] Schroder, H. F. und Meesters, R. J. W.; "*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*"; Journal of Chromatography A; **1082** (2005) 110 - 119
- [146] Carter, K. E. und Farrell, J.; "*Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes*"; Environmental Science & Technology; **42** (2008) 6111 - 6115
- [147] Liao, Z. H. und Farrell, J.; "*Electrochemical oxidation of perfluorobutane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes*"; Journal of Applied Electrochemistry; **39** (2009) 1993 - 1999
- [148] Yamamoto, T., Noma, Y., Sakai, S. I. und Shibata, Y.; "*Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol*"; Environmental Science & Technology; **41** (2007) 5660 - 5665
- [149] Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, N. E., Wysocki, V. H. und Field, J. A.; "*Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate*"; Environmental Science & Technology; **42** (2008) 3260 - 3264
- [150] Park, H., Vecitis, C. D., Cheng, J., Choi, W., Mader, B. T. und Hoffmann, M. R.; "*Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length*"; Journal of Physical Chemistry A; **113** (2009) 690 - 696
- [151] Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T. und Hoffmann, M. R.; "*Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products*"; Journal of Physical Chemistry A; **112** (2008) 4261 - 4270
- [152] Didenko, Y. T., McNamara, W. B. und Suslick, K. S.; "*Hot spot conditions during cavitation in water*"; Journal of the American Chemical Society; **121** (1999) 5817 - 5818
- [153] McNamara, W. B., Didenko, Y. T. und Suslick, K. S.; "*Pressure during sonoluminescence*"; Journal of Physical Chemistry B; **107** (2003) 7303 - 7306
- [154] Yim, B., Okuno, H., Nagata, Y., Nishimura, R. und Maeda, Y.; "*Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: an accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles*"; Ultrasonics Sonochemistry; **9** (2002) 209 - 213
- [155] Moriwaki, H., Takagi, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K. und Maeda, Y.; "*Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid*"; Environmental Science & Technology; **39** (2005) 3388 - 3392
-

- [156] Vecitis, C. D., Wang, Y. J., Cheng, J., Park, H., Mader, B. T. und Hoffmann, M. R.; "*Sonochemical Degradation of Perfluorooctanesulfonate in Aqueous Film-Forming Foams*"; *Environmental Science & Technology*; **44** (2010) 432 - 438
- [157] Hori, H., Nagaoka, Y., Murayama, M. und Kutsuna, S.; "*Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water*"; *Environmental Science & Technology*; **42** (2008) 7438 - 7443
- [158] Lee, Y. C., Lo, S. L., Chiueh, P. T., Liou, Y. H. und Chen, M. L.; "*Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation*"; *Water Research*; **44** (2010) 886 - 892
- [159] Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N. und Kutsuna, S.; "*Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant*"; *Environmental Science & Technology*; **39** (2005) 2383 - 2388
- [160] Lee, Y. C., Lo, S. L., Chiueh, P. T. und Chang, D. G.; "*Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate*"; *Water Research*; **43** (2009) 2811 - 2816
- [161] Panchangam, S. C., Lin, A. Y. C., Shaik, K. L. und Lin, C. F.; "*Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium*"; *Chemosphere*; **77** (2009) 242 - 248
- [162] Panchangam, S. C., Lin, A. Y. C., Tsai, J. H. und Lin, C. F.; "*Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid*"; *Chemosphere*; **75** (2009) 654 - 660
- [163] Wang, Y., Zhang, P. Y., Pan, G. und Chen, H.; "*Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254 nm UV light*"; *Journal of Hazardous Materials*; **160** (2008) 181 - 186
- [164] Zhao, B. X. und Zhang, P. Y.; "*Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wide bandgap photocatalyst*"; *Catalysis Communications*; **10** (2009) 1184 - 1187
- [165] Colosi, L. M., Pinto, R. A., Huang, Q. G. und Weber, W. J.; "*Peroxidase-Mediated Degradation of Perfluorooctanoic Acid*"; *Environmental Toxicology and Chemistry*; **28** (2009) 264 - 271
- [166] House, D. A.; "*Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate*"; *Chemical Reviews*; **62** (1962) 185 - &
- [167] Marshall, H.; "*LXXIV. -Contributions from the Chemical Laboratory of the University of Edinburgh*"; *Journal of the Chemical Society, Transactions*; **59** (1891) 771 - 786
- [168] Crist, R. H.; "*The Quantum Efficiency of the Photochemical Decomposition of Potassium Persulfate*"; *Journal of the American Chemical Society*; **54** (1932) 3939 - 3942

- 
- [169] Dogliotti, L. und Hayon, E.; "*Flash Photolysis of Persulfate Ions in Aqueous Solutions . Study of Sulfate and Ozonide Radical Anions*"; Journal of Physical Chemistry; **71** (1967) 2511 - &
- [170] Wardman, P.; "*Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution*"; Journal of Physical and Chemical Reference Data; **18** (1989) 1637 - 1755
- [171] Kutsuna, S. und Hori, H.; "*Rate constants for aqueous-phase reactions of SO<sub>4</sub><sup>-</sup> with C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>C(O)O<sup>-</sup> and C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>C(O)O<sup>-</sup> at 298 K*"; International Journal of Chemical Kinetics; **39** (2007) 276 - 288
- [172] de Voogt, P. und Saez, M.; "*Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances*"; Trac-Trends in Analytical Chemistry; **25** (2006) 326 - 342
- [173] Villagrasa, M., de Alda, M. L. und Barcelo, D.; "*Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry: a review*"; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **386** (2006) 953 - 972
- [174] Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E. und Johnson, H. O.; "*Compound-specific, quantitative characterization of organic: Fluorochemicals in biological matrices*"; Environmental Science & Technology; **35** (2001) 766 - 770
- [175] Barco, M., Planas, C., Palacios, O., Ventura, F., Rivera, J. und Caixach, J.; "*Simultaneous quantitative analysis of anionic, cationic, and nonionic surfactants in water by electrospray ionization mass spectrometry with flow injection analysis*"; Analytical Chemistry; **75** (2003) 5129 - 5136
- [176] Ohya, T., Kudo, N., Suzuki, E. und Kawashima, Y.; "*Determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples by high-performance liquid chromatography*"; Journal of Chromatography B; **720** (1998) 1 - 7
- [177] Benskin, J. P., Bataineh, M. und Martin, J. W.; "*Simultaneous characterization of perfluoroalkyl carboxylate, sulfonate, and sulfonamide isomers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*"; Analytical Chemistry; **79** (2007) 6455 - 6464
- [178] Kuklennyik, Z., Reich, J. A., Tully, J. S., Needham, L. L. und Calafat, A. M.; "*Automated solid-phase extraction and measurement of perfluorinated organic acids and amides in human serum and milk*"; Environmental Science & Technology; **38** (2004) 3698 - 3704
- [179] Moody, C. A., Kwan, W. C., Martin, J. W., Muir, D. C. G. und Mabury, S. A.; "*Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: Liquid chromatography/tandem mass spectrometry and F-19 NMR*"; Analytical Chemistry; **73** (2001) 2200 - 2206
- [180] Riddell, N., Arsenault, G., Benskin, J. P., Chittim, B., Martin, J. W., McAlees, A. und McCrindle, R.; "*Branched Perfluorooctane Sulfonate Isomer Quantification and Characterization in Blood Serum Samples by HPLC/ESI-MS(/MS)*"; Environmental Science & Technology; **43** (2009) 7902 - 7908
-

- [181] Lloyd, A. S., Bailey, V. A., Hird, S. J., Routledge, A. und Clarke, D. B.; "*Mass spectral studies towards more reliable measurement of perfluorooctanesulfonic acid and other perfluorinated chemicals (PFCs) in food matrices using liquid chromatography/tandem mass spectrometry*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **23** (2009) 2923 - 2938
- [182] Maestri, L., Negri, S., Ferrari, M., Ghittori, S., Fabris, F., Danesino, P. und Imbriani, M.; "*Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonate in human tissues by liquid chromatography/single quadrupole mass spectrometry*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **20** (2006) 2728 - 2734
- [183] Wang, L., Sun, H. W., Yang, L. R., He, C., Wu, W. L. und Sun, S. J.; "*Liquid chromatography/mass spectrometry analysis of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in bivalve shells: Extraction method optimization*"; Journal of Chromatography A; **1217** (2010) 436 - 442
- [184] Taniyasu, S., Kannan, K., So, M. K., Gulkowska, A., Sinclair, E., Okazawa, T. und Yamashita, N.; "*Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota*"; Journal of Chromatography A; **1093** (2005) 89 - 97
- [185] Reagen, W. K., Ellefson, M. E., Kannan, K. und Giesy, J. P.; "*Comparison of extraction and quantification methods of perfluorinated compounds in human plasma, serum, and whole blood*"; Analytica Chimica Acta; **628** (2008) 214 - 221
- [186] Heydemann, C.; "*Ultrasensitive und sensitive Bestimmung von Perfluorooctansulfonat in Blut*"; Wissenschaftliche Abschlussarbeit, Bergische Universität Wuppertal (2010)
- [187] Jahnke, A., Huberc, S., Ternme, C., Kylin, H. und Berger, U.; "*Development and application of a simplified sampling method for volatile polyfluorinated alkyl substances in indoor and environmental air*"; Journal of Chromatography A; **1164** (2007) 1 - 9
- [188] Arp, H. P. H. und Goss, K. U.; "*Irreversible sorption of trace concentrations of perfluorocarboxylic acids to fiber filters used for air sampling*"; Atmospheric Environment; **42** (2008) 6869 - 6872
- [189] Berger, U., Langlois, I., Oehme, M. und Kallenborn, R.; "*Comparison of three types of mass spectrometers for HPLC/MS analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohols*"; European Journal of Mass Spectrometry; **10** (2004) 579 - 588
- [190] Langlois, I., Berger, U., Zencak, Z. und Oehme, M.; "*Mass spectral studies of perfluorooctane sulfonate derivatives separated by high-resolution gas chromatography*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **21** (2007) 3547 - 3553
- [191] Dufkova, V., Cabala, R., Maradova, D. und Sticha, M.; "*A fast derivatization procedure for gas chromatographic analysis of perfluorinated organic acids*"; Journal of Chromatography A; **1216** (2009) 8659 - 8664
- [192] Chu, S. G. und Letcher, R. J.; "*Linear and Branched Perfluorooctane Sulfonate Isomers in Technical Product and Environmental Samples by In-Port Derivatization-*

- 
- Gas Chromatography-Mass Spectrometry*"; Analytical Chemistry; **81** (2009) 4256 - 4262
- [193] Scott, B. F., Moody, C. A., Spencer, C., Small, J. M., Muir, D. C. G. und Mabury, S. A.; "*Analysis for perfluorocarboxylic acids/anions in surface waters and precipitation using GC-MS and analysis of PFOA from large-volume samples*"; Environmental Science & Technology; **40** (2006) 6405 - 6410
- [194] Kuehl, D. W. und Rozynov, B.; "*Chromatographic and mass spectral studies of perfluorooctanesulfonate and three perfluorooctanesulfonamides*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **17** (2003) 2364 - 2369
- [195] Llorca, M., Farre, M., Pico, Y. und Barcelo, D.; "*Study of the performance of three LC-MS/MS platforms for analysis of perfluorinated compounds*"; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **398** (2010) 1145 - 1159
- [196] Fischer, E. und Schmidmer, E.; "*Ueber das Aufsteigen von Salzlösungen in Filtrirpapier*"; Justus Liebigs Annalen der Chemie; **272** (1893) 156 - 169
- [197] Schönbein, C. F.; "*Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennwirkungen*"; Annalen der Physik und Chemie; **114** (1861) 275 - 280
- [198] Reed, L.; "*Notes on capillary separation of substances in solution*"; Proceedings of the Chemical Society; **9** (1893) 123 - 126
- [199] Touchstone, J. C.; "*History of Chromatography*"; Journal of Liquid Chromatography; **16** (1993) 1647 - 1665
- [200] Tswett, M.; "*O novoy kategorii adsorbtsionnykh yavleny i o primenenii ikh k biokhimicheskomu analizu [Übersetzt: Über einer neue Kategorie von Adsorptionsphänomenen und ihre Anwendung auf die biochemische Analyse]*"; Proceedings of the Warsaw Society of Natural Science, Biological Section; **13-14** (1903) 20 - 39
- [201] Martin, A. J. P. und Synge, R. L. M.; "*An New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases*"; Biochemical Journal; **35** (1941) 1358 - 1368
- [202] Scott, R. P. W.; "*Liquid-Chromatography, Past, Present, and Future*"; Journal of Liquid Chromatography; **10** (1987) 1547 - 1567
- [203] Schwedt, G.; "*Chromatographische Trennmethoden, 3. Auflage*"; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1994)
- [204] Skoog, D. A. und Leary, J. J.; "*Principles of Instrumental Analysis, 4th Edition*"; Saunders College Publishing, Orlando, Florida (1992)
- [205] Swartz, M.; "*HPLC: Continuing to Answer Challenges to Food and Drug Safety*"; Lc Gc North America; **28** (2010) 42 - +
- [206] Lancas, F. M., Rodrigues, J. C. und Freitas, S. d. S.; "*Preparation and Use of Packed capillary columns in chromatographic and related techniques*"; Journal of Separation Sciences; **27** (2004) 1475 - 1782
-

- [207] Kirkland, J. J., Truskowski, F. A. und Ricker, R. D.; "*Atypical silica-based column packings for high-performance liquid chromatography*"; Journal of Chromatography A; **965** (2002) 25 - 34
- [208] Miyabe, K. und Guiochon, G.; "*Characterization of monolithic columns for HPLC*"; Journal of Separation Science; **27** (2004) 853 - 873
- [209] Halasz, I. und Gorlitz, G.; "*Optimal Parameters in High-Speed Liquid-Chromatography (Hplc)*"; Angewandte Chemie-International Edition in English; **21** (1982) 50 - 61
- [210] Nguyen, D. T. T., Guillarme, D., Rudaz, S. und Veuthey, J. L.; "*Fast analysis in liquid chromatography using small particle size and high pressure*"; Journal of Separation Science; **29** (2006) 1836 - 1848
- [211] Kirkland, J. J.; "*Columns for Modern Analytical Liquid Chromatography*"; Analytical Chemistry; **43** (1971) A36 - &
- [212] Poppe, H.; "*Some reflections on speed and efficiency of modern chromatographic methods*"; Journal of Chromatography A; **778** (1997) 3 - 21
- [213] Petersson, P., Frank, A., Heaton, J. und Euerby, M. R.; "*Maximizing peak capacity and separation speed in liquid chromatography*"; Journal of Separation Science; **31** (2008) 2346 - 2357
- [214] Swartz, M. E.; "*Ultra performance liquid chromatography (UPLC): An introduction*"; Lc Gc North America;(2005) 8 - 14
- [215] Ballschmiter, K. und Wossner, M.; "*Recent developments in adsorption liquid chromatography (NP-HPLC) - A review*"; Fresenius Journal of Analytical Chemistry; **361** (1998) 743 - 755
- [216] Alpert, A. J.; "*Hydrophilic-Interaction Chromatography for the Separation of Peptides, Nucleic-Acids and Other Polar Compounds*"; Journal of Chromatography; **499** (1990) 177 - 196
- [217] Kirkland, J. J. und DESTEFAN.JJ; "*Controlled Surface Porosity Supports with Chemically-Bonded Organic Stationary Phases for Gas and Liquid Chromatography*"; Journal of Chromatographic Science; **8** (1970) 309 - &
- [218] Thomson, J. J.; "*Cathode Rays*"; Philosophical Magazine Series 5; **44** (1897) 293 - 316
- [219] Thomson, J. J.; "*On rays of positive electricity*"; Philosophical Magazine Series 6; **13** (1907) 561 - 575
- [220] Thomson, J. J.; "*Rays of positive electricity*"; Philosophical Magazine Series 6; **20** (1910) 752 - 767
- [221] Aston, F. W.; "*A positive ray spectrograph*"; Philosophical Magazine Series 6; **38** (1919) 707 - 714

- 
- [222] Aston, F. W.; "*The mass-spectra of chemical elements*"; Philosophical Magazine Series 6; **39** (1920) 611 - 625
- [223] Aston, F. W.; "*Isotopes and Atomic Weights*"; Nature; **105** (1920) 617 - 619
- [224] Griffiths, J.; "*A brief history of mass spectrometry*"; Analytical Chemistry; **80** (2008) 5678 - 5683
- [225] Vogel, M. und Karst, U.; "*Aus der Probe ins Massenspektrometer*"; Nachrichten aus der Chemie; **55** (2007) 420 - 424
- [226] Gelpi, E.; "*Interfaces for coupled liquid-phase separation/mass spectrometry techniques. An update on recent developments*"; Journal of Mass Spectrometry; **37** (2002) 241 - 253
- [227] Gross, J. H.; "*Mass Spectrometry: A Textbook, 2nd Edition*"; Springer Verlag, Berlin (2004)
- [228] Games, D. E.; "*Combined High-Performance Liquid-Chromatography Mass-Spectrometry*"; Biomedical Mass Spectrometry; **8** (1981) 454 - 462
- [229] Dreher, W.; "*Grundlagen der HPLC-MS-Kopplung, Ionisierungsmethoden und Kopplungstechniken*"; Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, Sonderforschungsbereich (sfb) 193, Technische Universität Berlin; **11** (1999) 3 - 23
- [230] Whitehouse, C. M., Dreyer, R. N., Yamashita, M. und Fenn, J. B.; "*Electrospray Interface for Liquid Chromatographs and Mass Spectrometers*"; Analytical Chemistry; **57** (1985) 675 - 679
- [231] Carroll, D. I., Dzidic, I., Stillwell, R. N., Haegele, K. D. und Horning, E. C.; "*Atmospheric-Pressure Ionization Mass-Spectrometry - Corona Discharge Ion-Source for Use in Liquid Chromatograph Mass Spectrometer-Computer Analytical System*"; Analytical Chemistry; **47** (1975) 2369 - 2373
- [232] Robb, D. B., Covey, T. R. und Bruins, A. P.; "*Atmospheric pressure photoionisation: An ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry*"; Analytical Chemistry; **72** (2000) 3653 - 3659
- [233] Constapel, M., Schellentrager, M., Schmitz, O. J., Gab, S., Brockmann, K. J., Giese, R. und Benter, T.; "*Atmospheric-pressure laser ionization: a novel ionization method for liquid chromatography/mass spectrometry*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **19** (2005) 326 - 336
- [234] Schmitz, O. J., Benter, T. und Achille Cappiello (Editor); "*Advances in LC-MS Instrumentation, Atmospheric Pressure Laser Ionization*"; Journal of Chromatography Library; **72** (2007) 89 - 113
- [235] Zeleny, J.; "*Instability of Electrified Liquid Surfaces*"; The Physical Review; **10** (1917) 1 - 7
- [236] Dole, M., Mack, L. L. und Hines, R. L.; "*Molecular Beams of Macroions*"; Journal of Chemical Physics; **49** (1968) 2240 - &
-

- [237] Mack, L. L., Kralik, P., Rheude, A. und Dole, M.; "*Molecular Beams of Macroions .2*"; Journal of Chemical Physics; **52** (1970) 4977 - &
- [238] Clegg, G. A. und Dole, M.; "*Molecular Beams of Macroions .3. Zein and Polyvinylpyrrolidone*"; Biopolymers; **10** (1971) 821 - &
- [239] Yamashita, M. und Fenn, J. B.; "*Electrospray Ion-Source - Another Variation on the Free-Jet Theme*"; Journal of Physical Chemistry; **88** (1984) 4451 - 4459
- [240] Yamashita, M. und Fenn, J. B.; "*Negative-Ion Production with the Electrospray Ion-Source*"; Journal of Physical Chemistry; **88** (1984) 4671 - 4675
- [241] de la Mora, J. F., Van Berkel, G. J., Enke, C. G., Cole, R. B., Martinez-Sanchez, M. und Fenn, J. B.; "*Electrochemical processes in electrospray ionization mass spectrometry - Discussion*"; Journal of Mass Spectrometry; **35** (2000) 939 - 952
- [242] Kebarle, P.; "*A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry*"; Journal of Mass Spectrometry; **35** (2000) 804 - 817
- [243] Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F. und Whitehouse, C. M.; "*Electrospray Ionization-Principles and Practice*"; Mass Spectrometry Reviews; **9** (1990) 37 - 70
- [244] Gaskell, S. J.; "*Electrospray: Principles and practice*"; Journal of Mass Spectrometry; **32** (1997) 677 - 688
- [245] Bruins, A. P., Covey, T. R. und Henion, J. D.; "*Ion Spray Interface for Combined Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Ionization Mass-Spectrometry*"; Analytical Chemistry; **59** (1987) 2642 - 2646
- [246] Cole, R. B.; "*Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry*"; Journal of Mass Spectrometry; **35** (2000) 763 - 772
- [247] Hirabayashi, A.; "*Evaporation of charged fine droplets*"; International Journal of Mass Spectrometry; **175** (1998) 241 - 245
- [248] Schmelzeisenredeker, G., Butfering, L. und Rollgen, F. W.; "*Desolvation of Ions and Molecules in Thermospray Mass-Spectrometry*"; International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes; **90** (1989) 139 - 150
- [249] Nehring, H., Thiebes, S., Butfering, L. und Rollgen, F. W.; "*Cluster Ion Formation in Thermospray Mass-Spectrometry of Ammonium-Salts*"; International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes; **128** (1993) 123 - 132
- [250] Iribarne, J. V. und Thomson, B. A.; "*Evaporation of Small Ions from Charged Droplets*"; Journal of Chemical Physics; **64** (1976) 2287 - 2294
- [251] Thomson, B. A. und Iribarne, J. V.; "*Field-Induced Ion Evaporation from Liquid Surfaces at Atmospheric-Pressure*"; Journal of Chemical Physics; **71** (1979) 4451 - 4463

- 
- [252] Wong, S. F., Meng, C. K. und Fenn, J. B.; "*Multiple Charging in Electrospray Ionization of Poly(Ethylene Glycols)*"; Journal of Physical Chemistry; **92** (1988) 546 - 550
- [253] Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F. und Whitehouse, C. M.; "*Electrospray Ionization for Mass-Spectrometry of Large Biomolecules*"; Science; **246** (1989) 64 - 71
- [254] Cammann, K. H.; "*Instrumentelle Analytische Chemie*"; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2001)
- [255] Guilhaus, M., Mlynski, V. und Selby, D.; "*Perfect timing: Time-of-flight mass spectrometry*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **11** (1997) 951 - 962
- [256] Brunnee, C.; "*The Ideal Mass Analyzer - Fact Or Fiction*"; International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes; **76** (1987) 125 - 237
- [257] Paul, W., Reinhard, H. P. und Vonzahn, U.; "*Das Elektrische Massenfilter Als Massenspektrometer und Isotopentrenner*"; Zeitschrift für Physik; **152** (1958) 143 - 182
- [258] Paul, W. und Raether, M.; "*Das Elektrische Massenfilter*"; Zeitschrift für Physik; **140** (1955) 262 - 273
- [259] Guilhaus, M., Selby, D. und Mlynski, V.; "*Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry*"; Mass Spectrometry Reviews; **19** (2000) 65 - 107
- [260] Ioanoviciu, D.; "*Ion-Optical Solutions in Time-Of-Flight Mass-Spectrometry*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **9** (1995) 985 - 997
- [261] Weickhardt, C., Moritz, F. und Grotemeyer, J.; "*Time-of-flight mass spectrometry: State-of-the-art in chemical analysis and molecular science*"; Mass Spectrometry Reviews; **15** (1996) 139 - 162
- [262] Gross, M. L.; "*Accurate Masses for Structure Confirmation*"; Journal of the American Society for Mass Spectrometry; **5** (1994) 57 - 57
- [263] McLafferty, F. W.; "*Tandem Mass-Spectrometry*"; Science; **214** (1981) 280 - 287
- [264] Chernushevich, I. V., Loboda, A. V. und Thomson, B. A.; "*An introduction to quadrupole-time-of-flight mass spectrometry*"; Journal of Mass Spectrometry; **36** (2001) 849 - 865
- [265] Durst, R. A. und Taylor, J. K.; "*Modification of Fluoride Activity Electrode for Microchemical Analysis*"; Analytical Chemistry; **39** (1967) 1483 - &
- [266] Frant, M. S. und Ross, J. W.; "*Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution*"; Science; **154** (1966) 1553 - &
- [267] Harris, D. C.; "*Lehrbuch der quantitativen Analyse*"; Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden (1998)
-

- [268] Baumann, E. W.; "*Trace Fluoride Determination with Specific Ion Electrode*"; *Analytica Chimica Acta*; **42** (1968) 127 - &
- [269] Srinivasan, K. und Rechnitz, G. A.; "*Activity Measurements with A Fluoride-Selective Membrane Electrode*"; *Analytical Chemistry*; **40** (1968) 509 - &
- [270] Frant, M. S. und Ross, J. W.; "*Use of A Total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies*"; *Analytical Chemistry*; **40** (1968) 1169 - &
- [271] Warner, T. B.; "*Fluoride in Seawater - Measurement with Lanthanum Fluoride Electrode*"; *Science*; **165** (1969) 178 - &
- [272] Nölte, J.; "*ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*"; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002)
- [273] Fassel, V. A. und Kniseley, R. N.; "*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission-Spectroscopy*"; *Analytical Chemistry*; **46** (1974) 1110 - &
- [274] Armstrong, D. R. und Ranz, W. E.; "*Design of Inductively Coupled Plasma*"; *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*; **7** (1968) 31 - &
- [275] Scott, R. H., Fassel, V. A., Kniseley, R. N. und Nixon, D. E.; "*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Analytical Spectrometry - Compact Facility for Trace Analysis of Solutions*"; *Analytical Chemistry*; **46** (1974) 75 - 81
- [276] Fassel, V. A. und Kniseley, R. N.; "*Inductively Coupled Plasmas*"; *Analytical Chemistry*; **46** (1974) 1155 - &
- [277] Barnard, T. W., Crockett, M. I., Ivaldi, J. C. und Lundberg, P. L.; "*Design and Evaluation of An Echelle Grating Optical-System for Icp-Oes*"; *Analytical Chemistry*; **65** (1993) 1225 - 1230
- [278] Fernando, L. A.; "*Figures of Merit for An Icp-Echelle Spectrometer System*"; *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*; **37** (1982) 859 - 868
- [279] Barnard, T. W., Crockett, M. I., Ivaldi, J. C., Lundberg, P. L., Yates, D. A., Levine, P. A. und Sauer, D. J.; "*Solid-State Detector for Icp-Oes*"; *Analytical Chemistry*; **65** (1993) 1231 - 1239
- [280] Brenner, I. B., Vats, S. und Zander, A. T.; "*A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi-element geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks*"; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; **14** (1999) 1231 - 1237
- [281] Sadler, D. A. und Littlejohn, D.; "*Automatic Wavelength Calibration Procedure for Use with An Optical Spectrometer and Array Detector*"; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*; **10** (1995) 253 - 257
- [282] Guiochon, G.; "*The limits of the separation power of unidimensional column liquid chromatography*"; *Journal of Chromatography A*; **1126** (2006) 6 - 49

- 
- [283] Vial, J. und Jardy, A.; "*Experimental comparison of the different approaches to estimate LOD and LOQ of an HPLC method*"; Analytical Chemistry; **71** (1999) 2672 - 2677
- [284] Boyer, K. W., Horwitz, W. und Albert, R.; "*Interlaboratory Variability in Trace-Element Analysis*"; Analytical Chemistry; **57** (1985) 454 - 459
- [285] Böcker, J.; "*Chromatographie*"; Vogel Buchverlag, Würzburg (1997)
- [286] Wellmitz, J. und Gluschke, M.; "*Leitlinie zur Methodvalidierung*"; Umweltbundesamt, Berlin (2005)
- [287] Buhrman, D. L., Price, P. I. und Rudewicz, P. J.; "*Quantitation of SR 27417 in human plasma using electrospray liquid chromatography tandem mass spectrometry: A study of ion suppression*"; Journal of the American Society for Mass Spectrometry; **7** (1996) 1099 - 1105
- [288] Jessome, L. L. und Volmer, D. A.; "*Ion suppression: A major concern in mass spectrometry*"; Lc Gc North America;(2006) 83 - 89
- [289] Hauser, H.; "*Prozessintegriertes Recycling am Praxisbeispiel des dekorativen Verchromens*"; Galvanotechnik; **1/2011** (2011) 182 - 185
- [290] Brownstein, S. und Stillman, A. E.; "*Proton Resonance Shifts of Acids in Liquid Sulfur Dioxide*"; Journal of Physical Chemistry; **63** (1959) 2061 - 2062
- [291] Kunze, U. R. und Schwedt, G.; "*Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse, 5. Auflage*"; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002)
- [292] Baup, S., Jaffre, C., Wolbert, D. und Laplanche, A.; "*Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments*"; Adsorption-Journal of the International Adsorption Society; **6** (2000) 219 - 228
- [293] Hand, D. W., Crittenden, J. C. und Thacker, W. E.; "*User-Oriented Batch Reactor Solutions to the Homogeneous Surface-Diffusion Model*"; Journal of Environmental Engineering-Asce; **109** (1983) 82 - 101
- [294] Gode, F. und Pehlivan, E.; "*Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins*"; Journal of Hazardous Materials; **119** (2005) 175 - 182
- [295] Pehlivan, E. und Cetin, S.; "*Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer*"; Journal of Hazardous Materials; **163** (2009) 448 - 453
- [296] Ban, A., Schafer, A. und Wendt, H.; "*Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents*"; Journal of Applied Electrochemistry; **28** (1998) 227 - 236
- [297] Jevtitch, M. M. und Bhattacharyya, D.; "*Separation of Heavy Metal Chelates by Activated Carbon: Effect of Surface and Species Charge*"; Chemical Engineering Communications; **23** (1983) 191 - 213
-

- [298] Reed, B. E. und Nonavinakere, S. K.; "*Metal Adsorption by Activated Carbon - Effect of Complexing Ligands, Competing Adsorbates, Ionic-Strength, and Background Electrolyte*"; Separation Science and Technology; **27** (1992) 1985 - 2000
- [299] Bandosz, T. J., Jagiello, J. und Schwarz, J. A.; "*Comparison of Methods to Assess Surface Acidic Groups on Activated Carbons*"; Analytical Chemistry; **64** (1992) 891 - 895
- [300] VanDer Kamp, K. A., Qiang, D. M., Aburub, A. und Wurster, D. E.; "*Modified langmuir-like model for Modeling the adsorption from aqueous solutions by activated carbons*"; Langmuir; **21** (2005) 217 - 224
- [301] Gonder, Z. B., Vergili, I., Kaya, Y. und Barlas, H.; "*Adsorption of cationic and anionic surfactants onto organic polymer resin Lewatit VPOC 1064 MD PH*"; Environmental Geochemistry and Health; **32** (2010) 267 - 273
- [302] Aggarwal, D., Goyal, M. und Bansal, R. C.; "*Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution*"; Carbon; **37** (1999) 1989 - 1997
- [303] Karthikeyan, G. und Ilango, S. S.; "*Adsorption of Cr(VI) onto Activated Carbons Prepared from Indigenous Materials*"; E-Journal of Chemistry; **5** (2008) 666 - 678
- [304] Dobrowolski, R. und Stefaniak, E.; "*Study of chromium(VI) adsorption from aqueous solution on to activated carbon*"; Adsorption Science & Technology; **18** (2000) 97 - 106
- [305] Park, D., Park, J. M. und Yun, Y. S.; "*Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons*"; Journal of Hazardous Materials; **137** (2006) 1254 - 1257
- [306] Zhou, H. L. und Chen, Y. F.; "*Effect of acidic surface functional groups on Cr(VI) removal by activated carbon from aqueous solution*"; Rare Metals; **29** (2010) 333 - 338
- [307] Hu, Z. H., Lei, L., Li, Y. J. und Ni, Y. M.; "*Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution*"; Separation and Purification Technology; **31** (2003) 13 - 18
- [308] Yue, Z. R., Bender, S. E., Wang, J. W. und Economy, J.; "*Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water*"; Journal of Hazardous Materials; **166** (2009) 74 - 78
- [309] Holleman, A. F., Wiberg, E. und Wiberg, N.; "*Lehrbuch der anorganischen Chemie*"; Walter de Gruyter Verlag (1995)
- [310] Ihara, Y.; "*Adsorption of Anionic Surfactants and Related-Compounds from Aqueous-Solution Onto Activated Carbon and Synthetic Adsorbent*"; Journal of Applied Polymer Science; **44** (1992) 1837 - 1840
- [311] Chingombe, P., Saha, B. und Wakeman, R. J.; "*Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbon*"; Journal of Colloid and Interface Science; **302** (2006) 408 - 416

- 
- [312] Langmuir, I.; "*The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*"; Journal of the American Chemical Society; **40** (1918) 1361 - 1368
- [313] Atkins, P. W.; "*Physikalische Chemie, 3. Auflage*"; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002)
- [314] Jozwik, M., Kaczmarek, K. und Freitag, R.; "*Evaluation of the Langmuir formalism for modeling the adsorption isotherms of proteins and polyelectrolytes in simulations of ion exchange chromatography*"; Chemical Engineering & Technology; **28** (2005) 1346 - 1359
- [315] Levan, M. D. und Vermeulen, T.; "*Binary Langmuir and Freundlich Isotherms for Ideal Adsorbed Solutions*"; Journal of Physical Chemistry; **85** (1981) 3247 - 3250
- [316] Kronholm, J. und Riekkola, M. L.; "*Potassium persulfate as oxidant in pressurized hot water*"; Environmental Science & Technology; **33** (1999) 2095 - 2099
- [317] Clifton, C. L. und Huie, R. E.; "*Rate Constants for Hydrogen Abstraction Reactions of the Sulfate Radical,  $SO_4^{\cdot-}$  - Alcohols*"; International Journal of Chemical Kinetics; **21** (1989) 677 - 687
- [318] Huie, R. E. und Clifton, C. L.; "*Rate Constants for Hydrogen Abstraction Reactions of the Sulfate Radical,  $SO_4^{\cdot-}$  - Alkanes and Ethers*"; International Journal of Chemical Kinetics; **21** (1989) 611 - 619
- [319] Hori, H., Yamamoto, A., Koike, K., Kutsuna, S., Osaka, I. und Arakawa, R.; "*Persulfate-induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water*"; Water Research; **41** (2007) 2962 - 2968
- [320] Yu, X. Y., Bao, Z. C. und Barker, J. R.; "*Free radical reactions involving Cl-center dot, Cl-2(-center dot), and  $SO_4^{\cdot-}$  in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing  $S_2O_8^{2-}$  and  $Cl^-$* "; Journal of Physical Chemistry A; **108** (2004) 295 - 308
- [321] Buxton, G. V., Bydder, M. und Salmon, G. A.; "*The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution - Part II. The equilibrium  $SO_4^{\cdot-} + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2^{\cdot-} + SO_4^{2-}$* "; Physical Chemistry Chemical Physics; **1** (1999) 269 - 273
- [322] Huie, R. E., Clifton, C. L. und Neta, P.; "*Electron-Transfer Reaction-Rates and Equilibria of the Carbonate and Sulfate Radical-Anions*"; Radiation Physics and Chemistry; **38** (1991) 477 - 481
- [323] Arsenault, G., McAlees, A., McCrindle, R. und Riddell, N.; "*Analysis of perfluoroalkyl anion fragmentation pathways for perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates during liquid chromatography/tandem mass spectrometry: evidence for fluorine migration prior to secondary and tertiary fragmentation*"; Rapid Communications in Mass Spectrometry; **21** (2007) 3803 - 3814
- [324] Bayliff, A. E. und Chambers, R. D.; "*Reactions Involving Fluoride-Ion .34. Stable Perfluorinated Carbanions*"; Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1; (1988) 201 - 208
-

- [325] Farnham, W. B.; "*Fluorinated carbanions*"; Chemical Reviews; **96** (1996) 1633 - 1640
- [326] Lyon, P. A., Tomer, K. B. und Gross, M. L.; "*Fast Atom Bombardment and Tandem Mass-Spectrometry for Characterizing Fluoroalkanesulfonates*"; Analytical Chemistry; **57** (1985) 2984 - 2989
- [327] Balogh, M. P.; "*Debating resolution and mass accuracy*"; Lc Gc North America; **22** (2004) 118 - +
- [328] Bayram, E. und Ayranci, E.; "*Electrochemically Enhanced Removal of Polycyclic Aromatic Basic Dyes from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Cloth Electrodes*"; Environmental Science & Technology; **44** (2010) 6331 - 6336
- [329] Gabelich, C. J., Tran, T. D. und Suffet, I. H.; "*Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels*"; Environmental Science & Technology; **36** (2002) 3010 - 3019
- [330] Li, H. B., Zou, L. D., Pan, L. K. und Sun, Z.; "*Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization*"; Environmental Science & Technology; **44** (2010) 8692 - 8697
- [331] Chen, M. H., Burgess, I. und Lipkowski, J.; "*Potential controlled surface aggregation of surfactants at electrode surfaces - A molecular view*"; Surface Science; **603** (2009) 1878 - 1891
- [332] Comninellis, C.; "*Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste-Water Treatment*"; Electrochimica Acta; **39** (1994) 1857 - 1862
- [333] Weiss, E., Groenen-Serrano, K. und Savall, A.; "*Electrochemical mineralization of sodium dodecylbenzenesulfonate at boron doped diamond anodes*"; Journal of Applied Electrochemistry; **37** (2007) 1337 - 1344
- [334] Legrini, O., Oliveros, E. und Braun, A. M.; "*Photochemical Processes for Water-Treatment*"; Chemical Reviews; **93** (1993) 671 - 698
- [335] Ross, F. und Ross, A. B.; "*Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution*"; National Standards and Reference Data Series; **59** (1977) 126 -
- [336] Serrano, K., Michaud, P. A., Comninellis, C. und Savall, A.; "*Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes*"; Electrochimica Acta; **48** (2002) 431 - 436