Application Note AN-CIC-033

Monitoramento de PFASs em fontes de água

Análise de flúor adsorvível organicamente ligado (AOF) nao direcionado por CIC

Substancias alquílicas per e polifluoradas (PFASs) sao milhares de moléculas organicas nas quais todos os átomos de hidrogenio em pelo menos um carbono sao substituídos por flúor [1]. Os PFASs sao amplamente utilizados em diferentes indústrias, por exemplo, como surfactantes para espumas formadoras de filme ou como agentes de impregnacao para embalagens [2]. Devido à sua extrema persistencia, sao chamados de «produtos químicos eternos», pois compostos de cadeia mais longa acumulam-se no ambiente e biomagnificam-se [3]. Os impactos negativos à saúde forcaram órgaos governamentais e de padronizacao a tomar medidas contra os PFASs mais nocivos, mas sao necessárias técnicas analíticas adequadas para rastrear e regular esses produtos químicos. A análise direcionada de PFASs é complexa e requer instrumentacao cara [4]. Por outro lado, determinar parametros de soma nao direcionados é uma maneira mais fácil de rastrear PFASs. Flúor adsorvível ligado organicamente (AOF) é um parametro de soma que abrange um amplo espectro de organofluorados. A análise AOF é um método de triagem adequado para PFASs na água. A norma DIN 38409-59 descreve como utilizar a combinacao de combustao pirohidrolítica e cromatografia ionica (CIC) para análise AOF – para a qual a Metrohm fornece uma solucao robusta e confiável.

AMOSTRA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

Tres amostras ambientais aquosas diferentes — uma de água superficial e duas de águas residuais — foram analisadas quanto ao seu conteúdo de AOF seguindo o procedimento fornecido em DIN 38409-59.

Ao contrário de outros halogenios adsorvíveis organicamente ligados (ou seja, AOCl, AOBr e AOI), é crucial para a determinacao de AOF que as amostras tenham um pH neutro para evitar a absorcao de flúor inorganico. Portanto, as amostras foram preparadas adicionando 0,5 mL de uma solucao de nitrato de sódio 2 mol/L a 100 mL de amostra. A adsorcao de organofluorado foi obtida em carvao ativado como uma etapa automatizada de preparacao de amostra (APU sim, Analytik Jena). A automacao o torna um método de preparacao padronizado com excelente repetibilidade e alto rendimento de amostra. Em resumo, dois cartuchos de carbono conectados em série sao lavados com 100 mL de amostra com uma vazao de 3 mL/min. Após a adsorcao, os dois cartuchos de carbono sao lavados com 25 mL de uma solucao de nitrato de sódio de 0,01 mol/L a uma vazao de 3 mL/min. Após terminar a preparacao da amostra, o conteúdo completo dos dois cartuchos é transferido para dois barcos de ceramica separados para análise por CIC.

EXPERIMENTO

O carvao ativado contendo todo o flúor adsorvível ligado organicamente é analisado por combustao pirohidrolítica. O sistema CIC consiste em um amostrador automático para amostras sólidas, um módulo de combustao, um módulo absorvedor e um cromatógrafo ionico (IC) (Figura 1).

Figure 1. Configuração de CI de combustão consistindo de um CI compacto 930 flex (2.930.2560), um módulo absorvedor 920 (2.920.0010), um módulo de combustão (forno + ABD, 2.136.0700) e um amostrador automático MMS 5000 (2.136.0800) configurado para amostras sólidas (6.7302.000).

O amostrador automático transfere automaticamente os recipientes de amostra para o módulo de combustao, onde sao queimados a uma temperatura de 1050 °C. Com o fluxo de gás, o flúor volatilizado (junto com outros halogenios e enxofre) é transferido para o Módulo Absorvedor 920 e absorvido pela fase aquosa. O manuseio preciso e automatizado de líquidos é feito com o Dosinos, transferindo a amostra aquosa para o CI (930 Compact IC flex) para análise. Para manter o fundo e os limites de deteccao de flúor baixos, é essencial usar produtos químicos limpos que tenham pelo menos o grau de pureza «por análise».

A separacao do flúor (tempo de retencao de 6,2 minutos) de outros halogenios é obtida em uma coluna Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 em combinacao com a coluna A Supp 5 Guard/4.0 (Figura 2).

A producao automatizada de eluentes com o Módulo de Producao de Eluentes 941 permite a operacao contínua e quase autonoma do CIC, aumentando o desempenho geral e a eficiencia da análise.

A calibracao (0,01–0,5 mg/L) foi realizada automaticamente a partir de uma solucao padrao (fluoreto de sódio, 0,5 mg/L) aplicando a técnica de injecao de loop parcial inteligente (MiPT) da Metrohm. Uma faixa de calibracao de 0,01–0,5 mg/L foi alcancada usando um padrao com diferentes volumes de injecao (4–200 µL).

O limite de deteccao do método e o desempenho do método foram verificados com materiais de referencia padronizados (ácido 4-fluorobenzóico) e brancos (água ultrapura) preparados da mesma forma que as amostras e analisados quanto ao seu conteúdo de AOF.

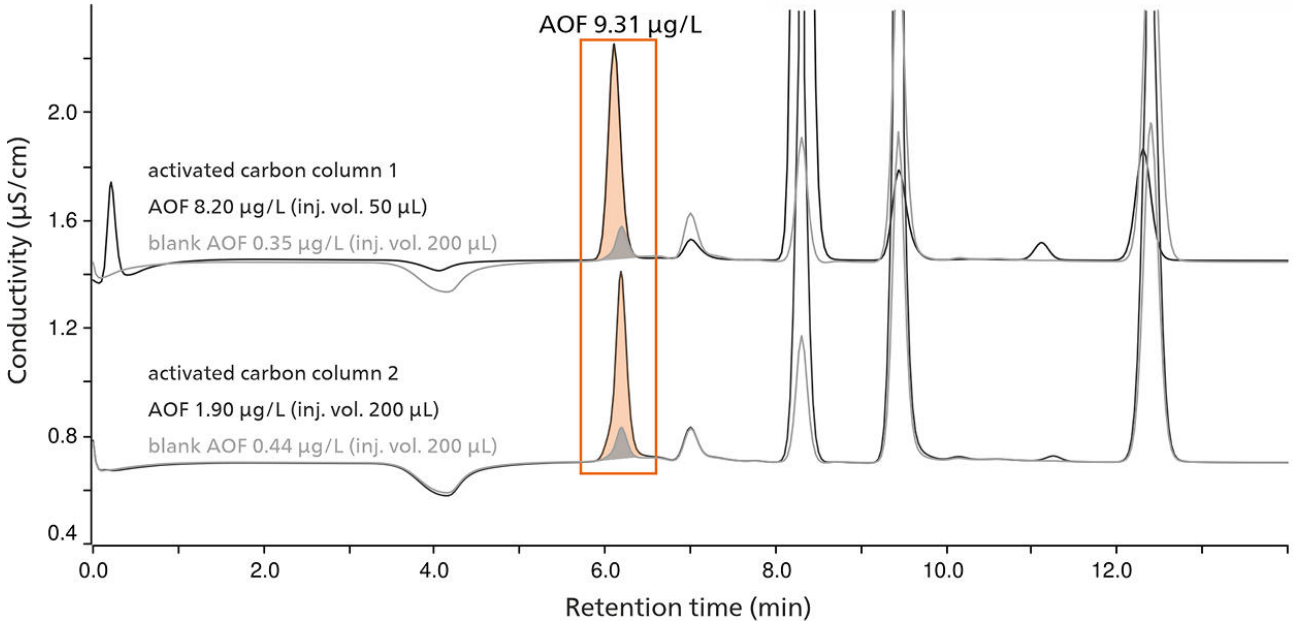

Figure 2. Cromatogramas para uma amostra de águas residuais. Uma concentração de AOF de 7,85 µg/L foi encontrada na primeira coluna de carbono e 1,46 µg/L na segunda coluna de carbono. Isso totaliza uma concentração de AOF de 9,31 µg/L para esta amostra. Este é o resultado após a subtração em branco. Os respectivos espaços em branco do AOF também são mostrados em cinza.

As concentracoes finais da amostra sao calculadas de acordo com a fórmula abaixo. Assim, a concentracao final de AOF é a soma do conteúdo medido para os dois cartuchos subsequentes após a subtracao do branco (Figura 2).

$$c(AOF) = \left(c(F^-)_{IC} * \frac{V_{Abs}}{V_{Smpl}} \right) - \left(c(F^-_{BW})_{IC} * \frac{V_{AbsBW}}{V_{SmplBW}} \right)$$

c(AOF)	Mass concentration of AOF in µg/L
$c(F^-)_{IC}$	Fluoride concentration in the sample's absorption solution in µg/L
V_{Abs}	Final volume of the absorption solution in L
V_{Smpl}	Volume of the sample that was used for adsorption in L
$c(F^-_{BW})_{IC}$	Fluoride concentration in the absorption solution of the blank in µg/L
V_{AbsBW}	Final volume of the absorption solution of the blank in L
V_{SmplBW}	Volume of the blank solution that was used for adsorption in L

RESULTADOS

Todas as amostras foram analisadas em réplicas (n=4). Todas as águas continham concentracoes vestigiais de AOF variando de uma média de 6,52 µg/L a 9,70 µg/L, com concentracoes mais baixas encontradas em águas superficiais em comparacao com águas residuais (Tabela 1). Embora as concentracoes de AOF sejam geralmente baixas e a preparacao da amostra possa ser complexa, a automacao do processamento da amostra e da análise garante excelente repetibilidade. Para as réplicas, foram alcancados RSDs de 3,6–5,3% (n=4).

Para análise de rotina, o branco do método foi determinado como 1,1 µg/L para AOF (com base em água ultrapura e incluindo todas as etapas de preparacao e combustao da amostra).

Tabela 1. Resultados das análises AOF para amostras de águas superficiais e residuais. A tabela mostra os resultados da AOF para as quatro réplicas medidas de cada amostra, a média e o desvio padrao (DP) e o desvio padrao relativo (RSD), conforme determinado pela fórmula mostrada acima. As concentracoes de AOF sao corrigidas para o conteúdo em branco, conforme exigido pela norma DIN 38409-59.

Amostra	AOF #1 (µg/L)	AOF #2 (µg/L)	AOF #3 (µg/L)	AOF #4 (µg/L)	Média ± DP (µg/L)	DPR (%)
Água de superfície	6,26	6,27	6,79	6,77	6,52±0,30	4,6
Águas residuais 1	10,23	10,03	9,31	9,21	9,70±0,51	5,3
Águas Residuais 2	7,36	6,99	7,61	7,21	7,29±0,26	3,6

CONCLUSÃO

Determinacao do parametro soma AOF de acordo com DIN 38409-59 permite um rápido e confiável triagem de PFASs em várias amostras de água. Ideal para monitoramento, essa abordagem pode servir como um método suplementar para a análise abrangente, demorada e cara de PFASs, por exemplo, LC-MS/MS. Com a possibilidade de preparacao automatizada de amostras em combinacao com uma análise totalmente automatizada por CIC, essa é uma técnica fácil, confiável, totalmente automatizada e direta para análise de AOF de rotina. A análise AOF com CIC de acordo com DIN 38409-59 é, portanto, um método rápido para monitorar PFASs em fontes de água.

Além da AOF, a DIN 38409-59 também descreve a análise de halogenios adsorvíveis organicamente ligados cloro (AOCl), bromo (AOBr), e iodo (AOI), e o soma do halogenios adsorvíveis organicamente ligados (CIC-$AOX_{(Cl)}$) com a mesma configuracao do sistema e parametros do método. Isso também permite que os laboratórios relatem resultados individuais, rápidos e confiáveis para todos esses componentes.

REFERENCIAS

1. Gehrenkemper, L.; Simao, F.; Roesch, P.; e outros. Determinacao de parametros de soma de flúor organicamente ligado em amostras de água de rio — Comparacao entre cromatografia de íons de combustao (CIC) e espectrometria de absorcao molecular de fonte contínua de grafite de alta resolucao (HR-CS-GFMAS). *Anal. Bioanal. Química.* 2021, *413* (1), 103–115. https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. Contribuicao de substancias perfluoroalquílicas e polifluoroalquílicas selecionadas para o flúor adsorvível ligado organicamente em rios alemaes e em águas subterraneas altamente contaminadas. *Quimosfera* 2016, *145*, 342–350. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.113
3. Lanciki, A. Flúor organico adsorvível (AOF) - um parametro de soma para triagem nao direcionada de substancias alquilas per e polifluoradas (PFASs) em águas. WP-078PT, Metrohm AG 2021.
4. Sapateiro, J.; Tettenhorst, D. Método 537.1: Determinacao de substancias alquilas perfluoradas e polifluoradas selecionadas em água potável por extracao em fase sólida e cromatografia líquida/espectrometria de massa em tandem (LC/MS/MS). NÓS Agencia de Protecao Ambiental, Escritório de Pesquisa e Desenvolvimento, Centro Nacional de Avaliacao Ambiental, Washington, DC, 2018.

Referencia interna: AW CI CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Portugal
R. Frei Luis de Granada 14G
1500-680 Lisboa
vendas@metrohm.pt