

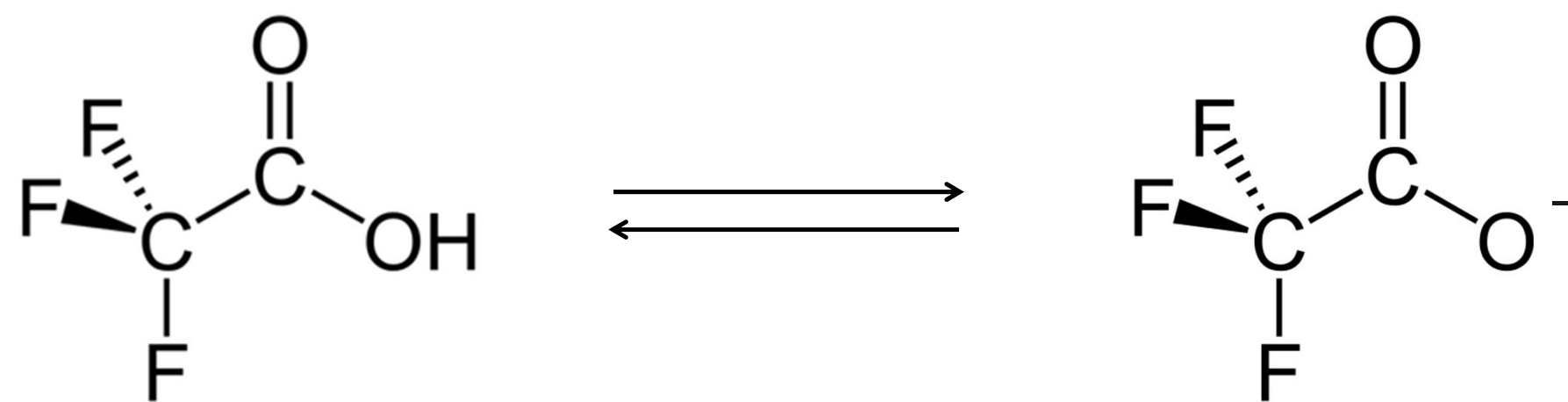
Bestimmung von Trifluoressigsäure mittels Ionenchromatografie

Andreas Röhrig*, Dr. Gerhard Thielert

CVUA Sigmaringen, Fidelis-Grafstr. 1, D-72488 Sigmaringen, Deutschland; *Email: andreas.roehrig@cvuasig.bwl.de

Einführung

Trifluoressigsäure (TFA) kann als niederste perfluorierte Substanz aufgefasst werden.



TFA kommt in der Natur als Trifluoracetat (ubiquitär) vor und wird durch den Menschen geschaffen. TFA resultiert als Abbauprodukt von bestimmten Pestiziden mit CF₃-Gruppen (z.B. Fluramone) oder Fluorkohlenwasserstoffen. Weiter kann es in der Umwelt unter anderem durch Abbau der häufig verwendeten Kältemittel 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFKW-134a) und 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (u-HFKW-1234yf) entstehen.

Aufgrund seiner intrinsischen Stoffeigenschaften (mobil, biologisch schwer abbaubar und sehr gut wasserlöslich) ist es in der Umwelt praktisch nicht mehr entfernbar und somit persistent.

Gemäß EU Verordnung (EG 1272/2008 [1]) ist TFA klassifiziert als schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Der gesundheitliche Leitwert für nicht relevante Metaboliten (nrM) wurde vom Umweltbundesamt auf Basis von Tierstudien (Ratten) auf 60 µg / L festgelegt [2]. Im Rahmen des Minimierungsgebotes ist eine Unterschreitung von 10 µg / L anzustreben [3].

Zusammenfassung

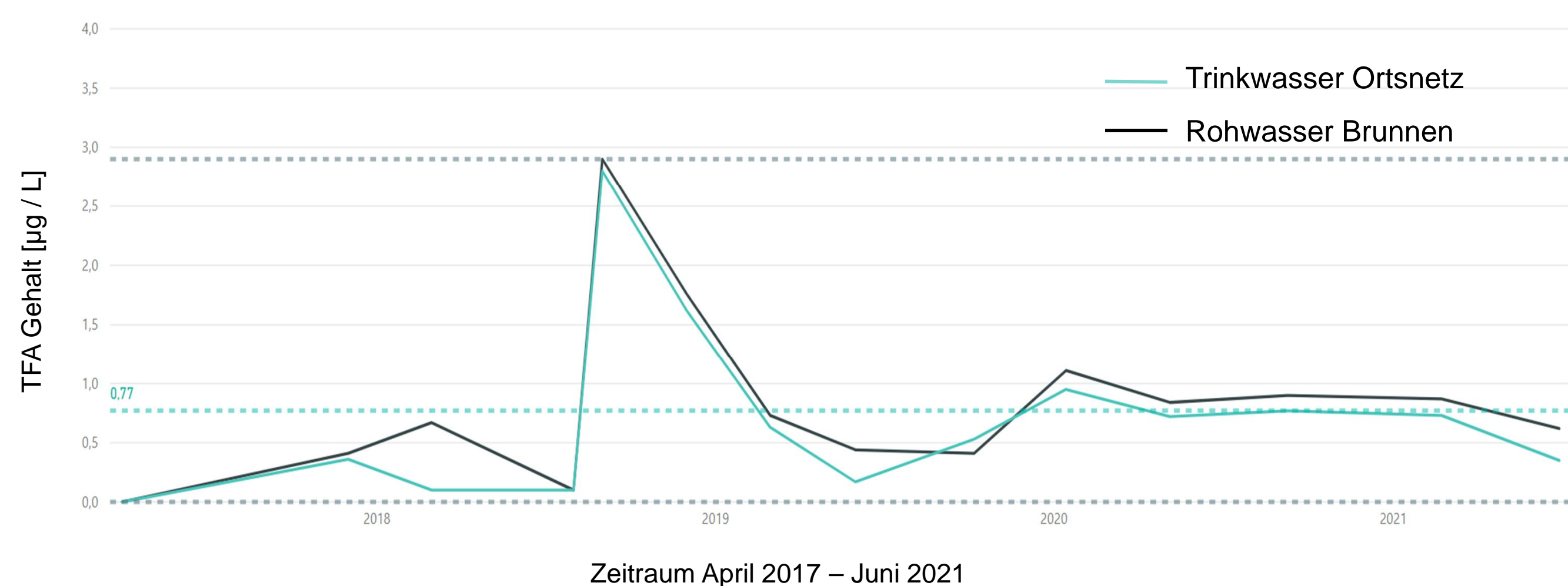
Die an der CVUA Sigmaringen entwickelte Methode ist zur routinemäßigen Überwachung von TFA-Gehalten bis in den unteren µg / L-Bereich gut geeignet. Ubiquitär vorkommende Spuren von TFA (Konzentrationen <0,1 µg/L) liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Dadurch werden von unserer Methode nur temporär vorhandene Belastungen festgestellt.

Im Zeitraum 2017 – 2021 konnte TFA in einem Drittel der untersuchten Trinkwasserproben nachgewiesen werden. In der folgenden Tabelle sind beispielhaft die ermittelten Daten aus dem Bereich des Neckars, sowie ausgewählter Landkreise angegeben.

Probenahmestellen	TFA-Gehalte [µg/L]
Rhein-Neckarraum	0,5 – 19
Neckar-Odenwaldkreis	0,5 – 3,0
Landkreis Biberach	0,5 – 1,4
Landkreis Ravensburg	0,5 – 1,0
Landkreis Sigmaringen	0,5 – 2,3
Bodenseekreis	0,5 – 1,4

Die untere Grafik zeigt den zeitlichen Verlauf des TFA-Gehaltes in einem Ortsnetz mit zugehörigem Rohwasser (aus Brunnen mit Uferfiltration).

Hier zeigt sich gut die Persistenz von TFA, da dieses bis zum Verbraucher "durchgereicht" wird.



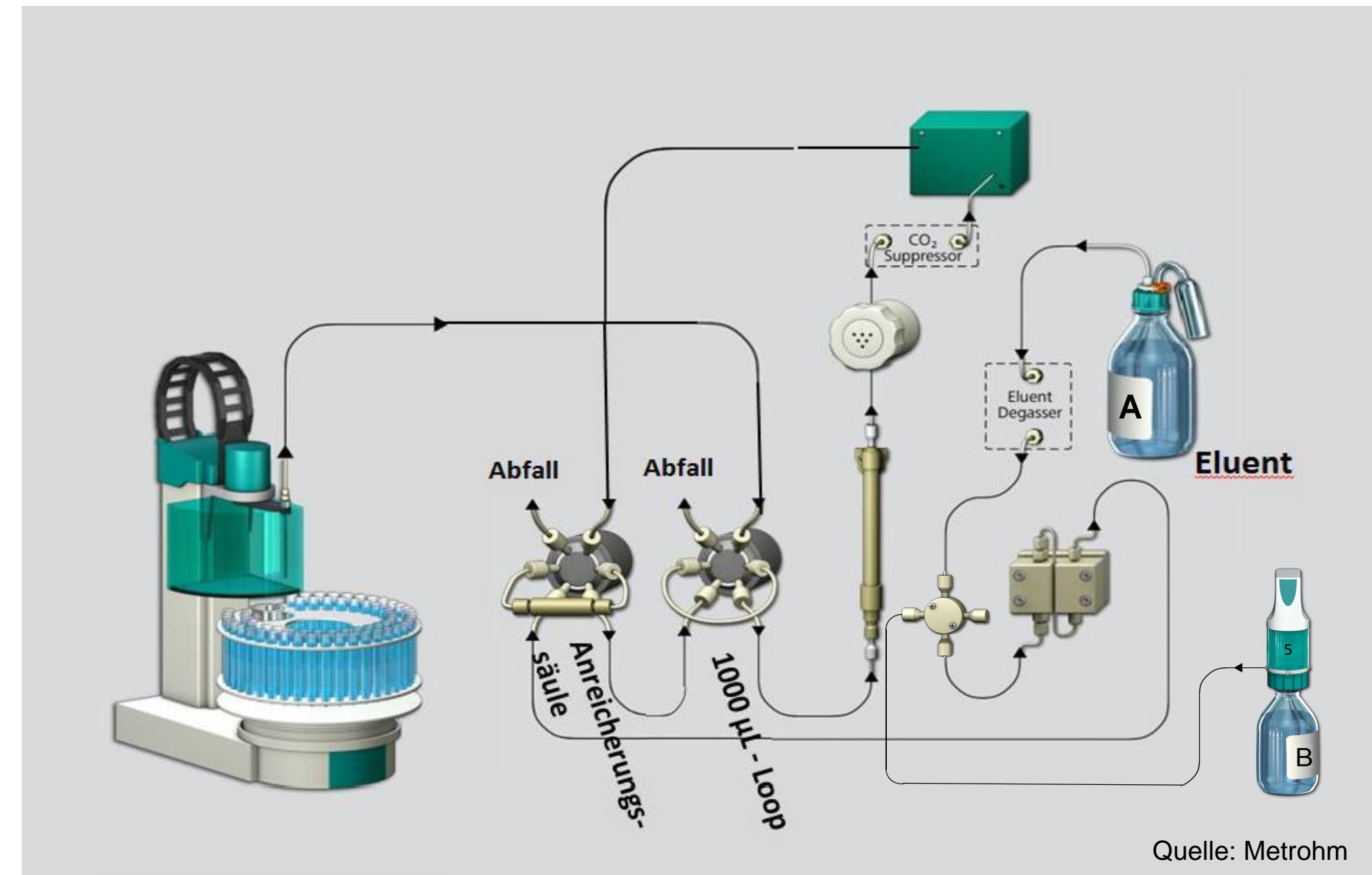
Literatur:

- [1] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006
- [2] Umweltbundesamt; Ableitung eines gesundheitlichen Leitwertes für Trifluoressigsäure (TFA); Stand 29.05.2020
- [3] Umweltbundesamt; Trifluoressigsäure (TFA)–Gewässerschutz im Spannungsfeld von toxikologischem Leitwert, Trinkwasserhygiene und Eintragsminimierung; Stand 20.10.2020
- [4] DIN 32645; Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung; November 2008

Analytik

TFA wird als Perfluoracetat-Ion mittels Ionenchromatografie in Trink-, Mineral- und sonstigem Wasser ähnlicher Beschaffenheit qualitativ sowie quantitativ bestimmt. Die Ionen der injizierten Wasserproben werden flüssigkeitschromatographisch mit Hilfe einer Anionentrennsäule getrennt. Die Detektion erfolgt mittels Leitfähigkeitsdetektor. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wird eine Anreicherung vorgenommen.

Schematischer Aufbau:

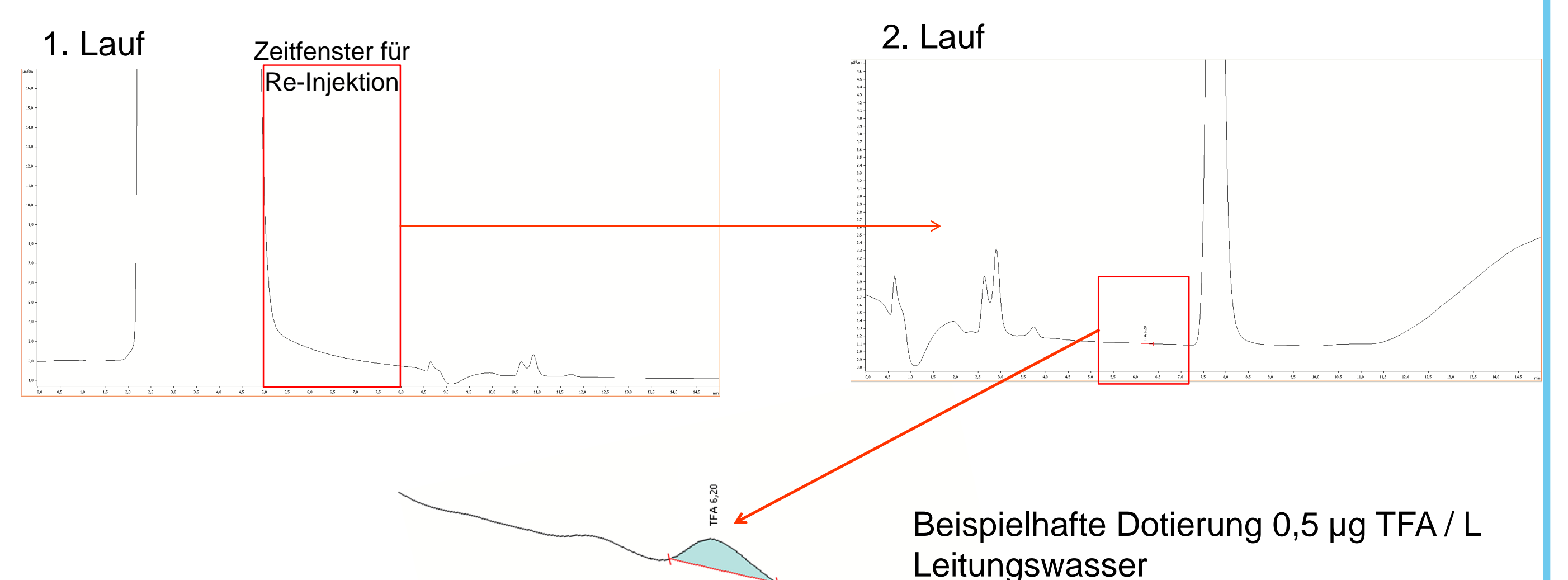


Gerät: Metrohm 940 Professional IC Vario
 Trennsäule: A Supp 17, 10 x 4 mm, 5 µm
 Anreicherungssäule: Metrosep A PCC 2
 Eluent: A: 8,5 mM Na₂CO₃ in Reinstwasser
 B: 1,7 mM Na₂CO₃ in Reinstwasser

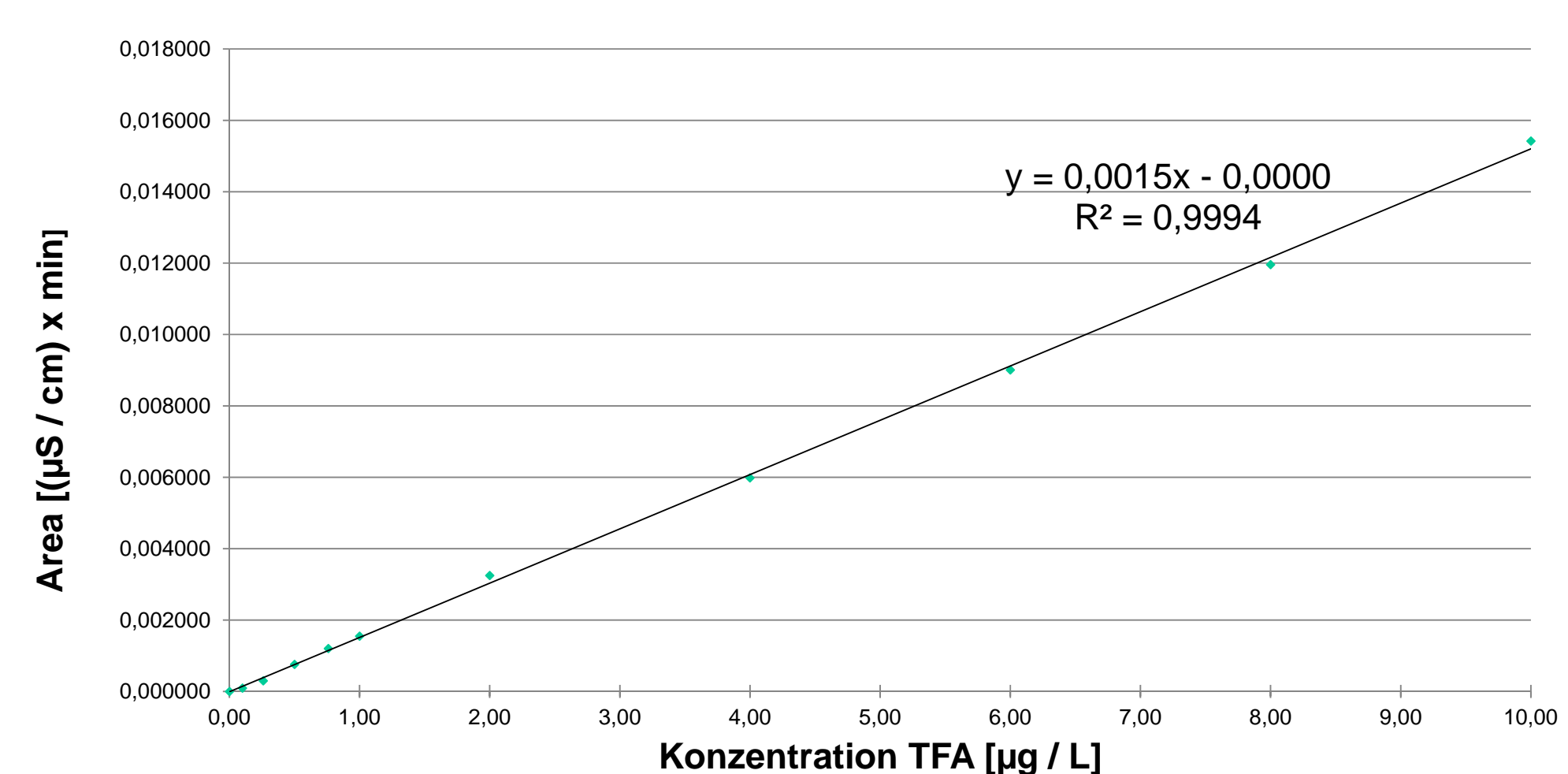
Gradient:	Zeit [min]	Anteil B [%]
	0,0	0
	5,0	0
	7,5	80
	16,0	80
	18,5	0
	24,0	0

Säulentemperatur: 60 °C
 Injektionsvolumen: 1000 µL
 Detektion: Leitfähigkeit

Die Proben werden bei dieser Bestimmung mit einer 1000 µL Probenschleife injiziert. Auf der sich anschließenden Trennsäule erfolgt die chromatographische Trennung gefolgt von sequenzieller Suppression und Leitfähigkeitsdetektion. Die Auslasskapillare des Detektors wird mit dem Injektionsventil der Anreicherungssäule verbunden. Kurz vor der Elution von Trifluoracetat wird dieses Ventil in die Fill-Position geschaltet und das Trifluoracetat wird auf einer Anreicherungssäule zurückgehalten. Nach einer Schnittzeit von 3 Minuten erfolgt eine zweite Injektion der vorgetrennten Probe auf dieselbe Säule (Re-Injektion).



In der folgenden Grafik ist eine typische Kalibrierfunktion im Konzentrationsbereich von 0,1 – 10,0 µg TFA / L in Leitungswasser dargestellt:



Die erreichbare Bestimmungsgrenze (LOQ) liegt bei <0,50 µg TFA / L Leitungswasser und die Nachweisgrenze (LOD) bei <0,15 µg TFA / L Leitungswasser (nach Leerwertmethode DIN 32645 [4]).