

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Methodenentwicklung zur Analytik von PFAS, die bei hohen Temperaturen (250 °C) aus PTFE-beschichteten Bratpfannen freigesetzt werden können, durchgeführt. Die instrumentelle Analytik erfolgte mittels TD-GC-MS. Es wurden fünf handelsübliche Bratpfannen untersucht. Zum einen durch direkte Thermodesorption dieser Pfannen auf einer Herdplatte und zum anderen mit der abgekratzten PTFE-Beschichtung in einem Thermodesorptionsofen. In beiden Methoden konnten die untersuchten perfluorierten Substanzen mit einer Nachweisgrenze (LOD) von 2,5 ng/dm² für die Perfluorcarbonsäuren (PFCA) und einer LOD von 10 ng/dm² für die Fluortelomeralkohole (FTOH), Perfluorethersäuren (PFEA) und Perfluorether (PFE) nicht nachgewiesen werden.

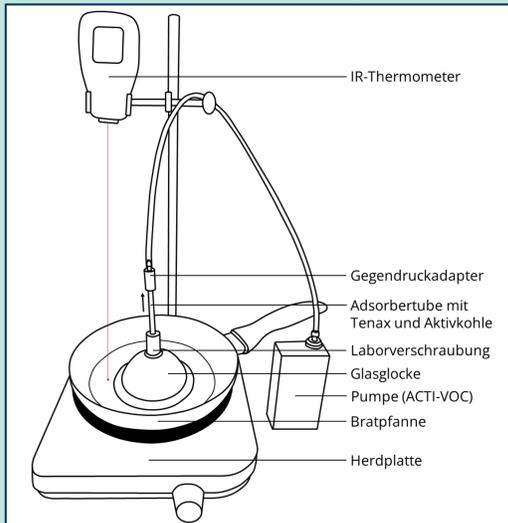
Hintergrund

Für die Herstellung von Polytetrafluorethylen (PTFE) werden nicht-polymere PFAS als Produktionshilfsmittel (früher: PFOA, heute: v.a. PFEA wie GenX) eingesetzt, die persistente und bioakkumulierende Eigenschaften besitzen.



Im letzten Schritt der Herstellung von PTFE-Beschichtungen, werden die Pfannen bei über 380 °C gesintert, wobei das PTFE schmilzt und eine homogene Beschichtung bildet. Dabei sollen auch die bei diesen Temperaturen flüchtigen fluorierten Tenside entfernt werden. Dennoch konnten in Studien PFAS aus PTFE-Beschichtungen von Pfannen detektiert sowie die Bildung von PFCA beim thermischen Abbau von PTFE nachgewiesen werden [1].

Direkte Thermodesorption



Bei der direkten Thermodesorption wurden die Bratpfannen auf einer Herdplatte für 30 min auf 250 °C erhitzt. Dabei wurde die Luft unter der Glasglocke (A = 0,4 dm²) von einer Pumpe (ACTI-VOC low-flow pump, Markes International) mit einem Fluss von 50 ml/min angesaugt und die Analyten auf Tenax-Aktivkohle Tubes adsorbiert, welche anschließend mittels TD-GC-MS vermessen wurden. Die Überprüfung der Temperatur der Pfannenoberfläche erfolgte mit einem IR-Thermometer. Bei einer Abweichung der Temperatur vom Sollwert, wurde eine manuelle Anpassung der Heizstufe der Herdplatte vorgenommen.

Abb. 1: Versuchsaufbau Herdplatte

Thermodesorptionsofen (TD-Ofen)

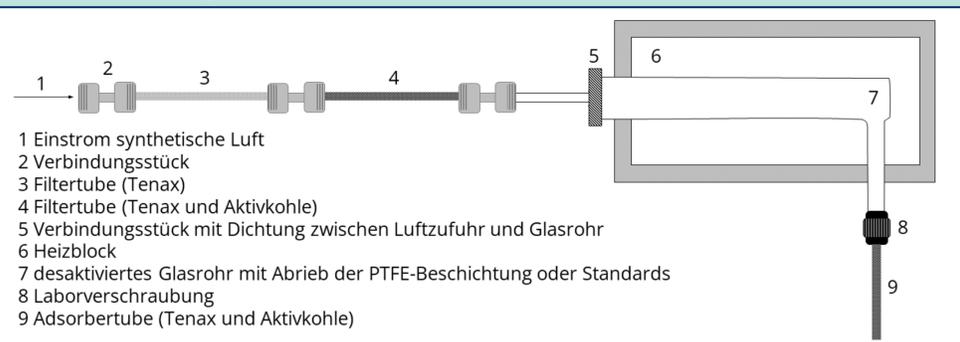


Abb. 2: Versuchsaufbau TD-Ofen

Im TD-Ofen wurde Abrieb der Pfannenbeschichtungen untersucht, die mit einem geschärften Metallstück von der Pfannenoberfläche abgekratzt wurden (A = 0,4 dm²). Der PTFE-Abrieb wurde auf einem Glas- oder Aluminium-Schiffchen platziert und in das desaktivierte Glasrohr eingebracht. Die Emission der Beschichtung bei 250 °C wurde durch einen Strom aus vorgefilterter synthetischer Luft auf Adsorbentubes mit Tenax und Aktivkohle geleitet.

Vergleich der Methoden

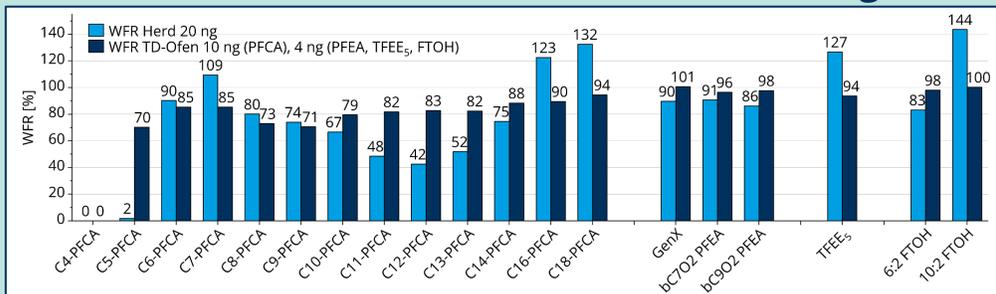


Abb. 3: WFR auf der Herdplatte in einer Testbratpfanne und im TD-Ofen (T = 250 °C, 30 min, Flussrate: 50 ml/min)

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten (WFR) durch direkte Thermodesorption wurde die Oberfläche einer zuvor ausgeheizten Testpfanne mit den Analyten dotiert. Die im Kontakt mit der Beschichtung ermittelten WFR zeigen einen Einbruch bei den mittelkettigen PFCA, während für die langkettigen PFCA, TFE₅ und den 10:2 FTOH zu hohe WFR gemessen wurden. Aufgrund der niedrigeren Temperaturen der Glasglocke (150 °C – 200 °C) bei 250 °C der Pfanne wäre eine Diskriminierung aller PFCA zu erwarten. Für die WFR im TD-Ofen wurden die Analyten direkt in das Glasrohr gegeben und bei 250 °C für 30 min ausgeheizt. Ohne Kontakt zu einer Beschichtung können im TD-Ofen sehr gute WFR für alle PFAS, bis auf die C4-PFCA erzielt werden.

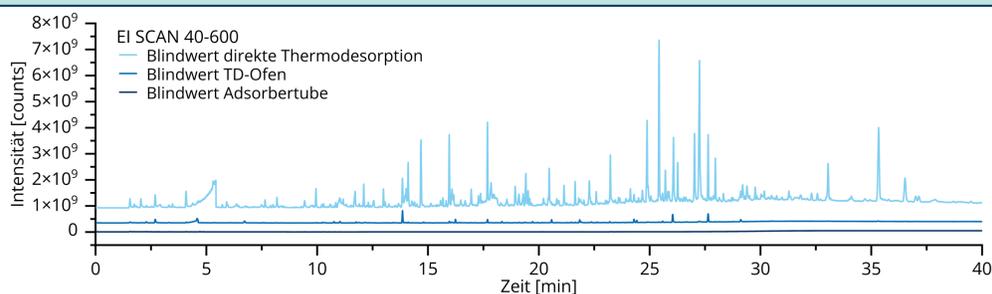
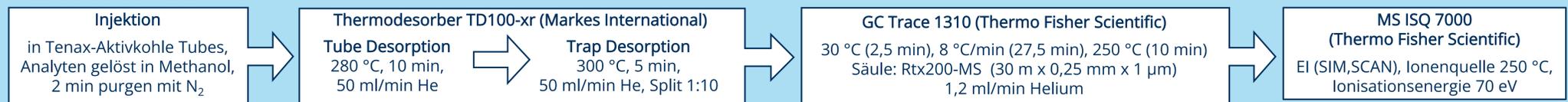


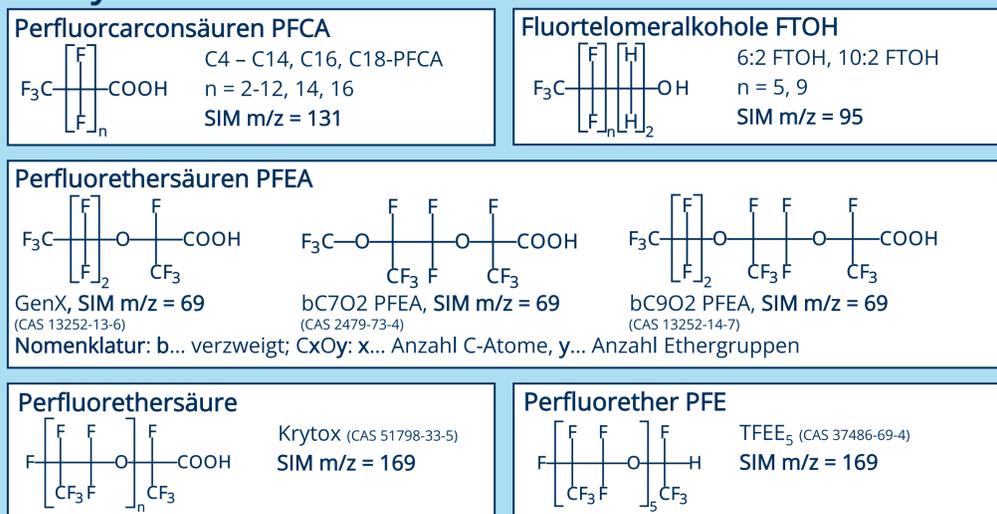
Abb. 4: Blindwerte der direkten Thermodesorption mit Alufolie unter der Glasglocke und des TD-Ofens (T = 250 °C, 30 min, Flussrate: 50 ml/min)

Der TD-Ofen bietet gegenüber der direkten Thermodesorption mehrere Vorteile. Zum einen kann die Temperatur im TD-Ofen besser eingehalten werden als auf der Herdplatte (± 20 °C). Zum anderen ist der Blindwert im TD-Ofen deutlich besser als bei der direkten Thermodesorption (Abb. 4). Außerdem wird die synthetische Luft bevor sie in das Glasrohr des TD-Ofens gelangt von zwei Filtertubes gereinigt. Der Vorteil der Methode der direkten Thermodesorption ist, dass die Pfannen zerstörungsfrei analysiert werden können, was den Gebrauchsbedingungen am nächsten kommt. Einen Nachteil stellt die Glasglocke dar, da ihre Temperatur nach oben, hin zum Adsorbentube, abnimmt und daran Analyten kondensieren können.

Parameter der TD-GC-MS



Analyten



Ergebnisse

Bei der Analyse fünf handelsüblicher Bratpfannen durch direkte Thermodesorption auf der Herdplatte und im TD-Ofen konnte keine der untersuchten perfluorierten Tenside nachgewiesen werden. Dabei lag die LOD für die PFCA bei 2,5 ng/dm² und für die PFEA, TFE₅ und die FTOH bei 10 ng/dm². Bei einer konsekutiven Erhitzung im TD-Ofen (3 x 30 min) konnte eine Abnahme der Peakintensitäten und keine Neubildung von PFAS beobachtet werden.

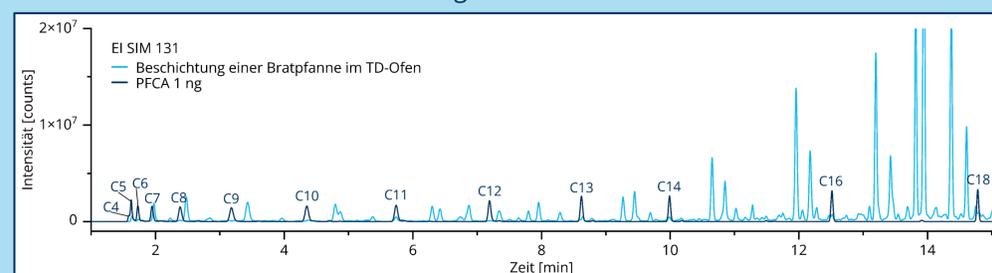


Abb. 5: Beschichtung einer Bratpfanne im TD-Ofen (A = 0,4 dm², T = 250 °C, 30 min, Flussrate: 50 ml/min) im Vergleich mit 1 ng PFCA (entspricht 2,5 ng/dm²)