

Application Note AN-CIC-034

Schnelle Analyse von AOX in Gewässern durch CIC

Messung von AOCl, AOBr, AOI und AOF nach DIN 38409-59 und ISO/DIS 18127

AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) ist ein komplexer Parameter, der die Summe der halogenierten organischen Verbindungen umfasst, die an Aktivkohle adsorbierbar sind. Viele dieser Organohalogene und ihre Abbauprodukte stellen eine ernsthafte Gefahr für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dar [1-4]. Um eine angemessene Wasserqualität zu gewährleisten, ihre Quellen zu ermitteln oder die Effizienz von AOX-Entfernungstechniken in Wasseraufbereitungsverfahren zu untersuchen, ist Ihre Überwachung unerlässlich. In der Vergangenheit wurde der AOX-Wert mittels mikrocoulometrischer Titration nach Adsorption von Wasserproben an Aktivkohle und anschließender Verbrennung

bestimmt (DIN EN ISO 9562 oder EPA 1650) [1,2]. Definitionsgemäß setzte sich AOX aufgrund des technischen Aufbaus aus adsorbierbarem organisch gebundenem Chlor (AOCl), Brom (AOBr) und Jod (AOI) - nicht aber aus Fluor (AOF) - als Summenparameter und nicht aus den einzelnen Fraktionen zusammen. Sowohl **DIN 38409-59** als auch **ISO/DIS 18127** beschreiben ein validiertes Verfahren der Adsorption und Analyse mittels **Combustion Ionenchromatographie (CIC)** zur Bestimmung von AOCl, AOBr, AOI, AOF und dem Summenparameter **CIC-AOX(Cl)**. In dieser Application Note wird die CIC-Methode erläutert, die zur Erfüllung der Anforderungen dieser Normen für die Analyse von AOCl, AOBr, AOI, AOF und AOX verwendet wird.

DURCHFÜHRUNG

Diese Applikation konzentriert sich auf den experimentellen Ansatz der AOX-Analyse. Ausführlichere Informationen finden Sie in der entsprechenden Metrohm-Literatur ([WP-081](#), [AN-CIC-033](#) – speziell über AOF). Der vollständige Validierungsdatensatz der DIN 38409-59 ist auf der Webseite der [Water Chemistry Society webpage](#) verfügbar.

Die gesamte Probenvorbereitung, d.h. Anreicherung und Adsorption organisch gebundener Halogene, ähnelt der von DIN EN ISO 9562, da die Adsorption an Aktivkohle bei beiden Methoden ein wichtiger Vorgang ist (**Abbildung 1**). Während es für AOF entscheidend ist, dass die Proben neutral sind, um die Adsorption von anorganischem Fluor an die Aktivkohle zu vermeiden, ist die Ansäuerung der Proben für die anderen organisch gebundenen

Halogene obligatorisch, ähnlich wie bei DIN EN ISO 9562. Für die CIC-AOX(Cl)-Bestimmung (d.h. AOCl, AOBr und AOI) müssen die Proben vor der Anreicherung mit Salpetersäure auf pH <2 angesäuert werden (**Tabelle 1**).

Die Adsorption der organisch gebundenen Halogene erfolgt halbautomatisch mit dem APU sim-System von Analytik Jena (**Abbildung 1**). Zwei mit Aktivkohle gefüllte Säulen (mindestens 50 mg in jeder Säule) werden in Reihe geschaltet und 100 mL Probe durchlaufen gelassen. Die organisch gebundenen Halogene adsorbieren an der Aktivkohle (unter Verwendung spezieller Einwegsäulen für die AOF- und AOX-Bestimmung, **Tabelle 1**), während die anorganischen Halogene heruntergespült werden (**Abbildung 1**).

Nach Abschluss der halbautomatischen

Probenvorbereitung wird der gesamte Inhalt der beiden Adsorptionssäulen zur CIC-Analyse in ein oder zwei separate Keramikschiffchen überführt. Die Verbrennung erfolgt bei Temperaturen über 950 °C in Gegenwart von Argon und Sauerstoff (**Abbildung 1**). Für die pyrohydrolytische Verbrennung ist ein Wasserstrom unerlässlich, da er die Halogene in ihre wasserstoffhaltigen Formen umwandelt. Chlor, Brom, Jod und Fluor werden bei der Verbrennung verflüchtigt, mit einem Argon/Sauerstoff-Gasstrom in die Absorberlösung (Reinstwasser) transportiert und in die Flüssigphase überführt (**Abbildung 1**). Die Dosinos gewährleisten eine präzise automatisierte Handhabung der Flüssigkeiten, z. B. den Transfer der wässrigen Probe in den IC für die Analyse oder den für

die pyrohydrolytische Verbrennung erforderlichen Wasserstrom.

Die ionenchromatographische Trennung erfolgt auf einer Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 Säule in Kombination mit einer A Supp 5 Guard/4.0. AOF (wie F) eluiert in weniger als 7 Minuten, während AOX (d.h. Br, Cl und I) in weniger als 25 Minuten eluiert (**Abbildung 2**). Die automatische Systemkalibrierung mit MiPT (Metrohm intelligent Partial-Loop Injection Technique) erfolgt mit anorganischen Anionenstandards für Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid (1 g/L Standardlösungen, TraceCert® from Sigma-Aldrich).

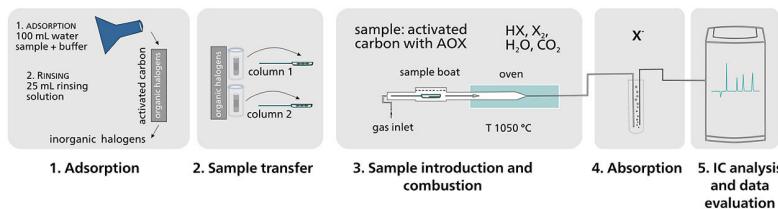


Abbildung 1. Schematische Darstellung des Verfahrens für die Analyse von AOX (WP-081) und AOF (AN-CIC-033). Der erste Schritt ist die Adsorption, die mit der APU sim (Analytik Jena) für die halbautomatische und standardisierte Adsorption von bis zu sechs Proben parallel durchgeführt wird. Nach dem zweiten Schritt des Probentransfers in die Verbrennungsboote wird die Probe automatisch verbrannt (Schritt 3, Verbrennungsmodul von Analytik Jena bestehend aus einem Verbrennungsofen mit Auto Boat Drive (ABD) und einem Autosampler (MMS 5000)). Im vierten Schritt werden die verflüchtigten Halogenen per Gasstrom zur Absorberlösung transportiert (920 Absorbermodul). Der letzte Schritt (5) ist die automatische Analyse von AOBr, AOCl und AOI bzw. von AOF mit dem IC (930 Compact IC Flex) einschließlich Datenauswertung. Der gesamte CIC-Prozess ist vollautomatisch und wird von der MagIC Net-Software von Metrohm gesteuert.

Tabelle 1. Parameter für die Vorbereitung der AOF- und AOX-Proben (AOCl, AOBr und AOI).

	AOF	AOCl, AOBr, AOI
pH	Neutralisiert	Mit Salpetersäure auf pH <2 angesäuert
Puffer	0,5 mL 2 mol/L Natriumnitrat	0,5 mL 2 mol/L Natriumnitrat, angesäuert mit Salpetersäure
Volumen der Probe		100 ml
		25 ml
Spülösung	0,01 mol/L Natriumnitrat	0,01 mol/L Natriumnitrat, angesäuert mit Salpetersäure
Absorptionssäulen		Zwei Aktivkohleröhrchen (Einweg, von Analytik Jena)
	402-880.616	402-880.610
Durchflussmenge APU sim		3 ml/min

DURCHFÜHRUNG

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der AOF- und AOX-Bestimmungen sowie der Standardreihen für die LOD-Bestimmung (**Tabelle 2**) werden organische Referenzstandardlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (4-Fluorbenzoësäure, 4-Chlorbenzoësäure, 4-Brombenzoësäure und 4-Iodbenzoësäure) verwendet, die auf die gleiche Weise

wie die Proben behandelt werden.

Da das Verfahren zur AOX-Bestimmung recht komplex ist, sind spezielle Probenboote und -kohle (d. h. fluoridfreie Materialien für AOF, **Tabelle 1**) sowie Blindmessungen unerlässlich, um einen niedrigen Hintergrund und eine angemessene Blindwertkorrektur (**Gleichung 1**) zu gewährleisten.

ERGEBNISSE

Die Einzelkonzentrationen für AOCl, AOBr, AOI und AOF werden nach **Gleichung 1** berechnet. Ein Summenparameter für AOX (CIC-AOX(Cl)) wird nach **Gleichung 2** berechnet. Aufgrund der Neuartigkeit dieses validierten Ansatzes hat CIC-AOX(Cl) den AOX in Wasser- oder Abwasserverordnungen jedoch noch nicht ersetzt.

Dedizierte Materialien und die empfindliche Analyse der Halogene mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion führen zu niedrigen Blindwerten. Blindwerte waren nur für Fluorid und Chlorid messbar (**Tabelle 2**). Die Anforderungen der DIN 38409-59 werden erfüllt - das Gesamtverfahren ist hier sogar noch empfindlicher.

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

Gleichung 1.

$c(X_{ads})$	Massenkonzentration der einzelnen adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (mit X = Cl, Br, I und F) in µg/L
$c(X)$	Halogenkonzentration in der Absorptionslösung der Probe in µg/L (X = Cl, Br, I und F)
V_{Abs}	Endvolumen der Absorptionslösung in L
V_{Smpl}	Volumen der Probe, die für die Adsorption verwendet wurde; immer 0,1 L
$c(X)_{BW}$	Halogenkonzentration in der Absorptionslösung der Blindprobe in µg/L
V_{AbsBW}	Endvolumen der Absorptionslösung der Blindprobe in L
V_{SmplBW}	Volumen der Blindlösung, die für die Adsorption verwendet wurde; immer 0,1 L

$$c(CIC\cdot AOX_{(Cl)}) = c(AOCl) + c(AOBr) \cdot 0.4437 + c(AOI) \cdot 0.2794$$

Gleichung 2.

$c(CIC\cdot AOX_{(Cl)})$	Summenkonzentration der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene in µg/L als Massenkonzentration bezogen auf Chlorid
--------------------------	--

ERGEBNISSE

Im Rahmen der DIN-Validierung wurden mehrere Wasserproben von verschiedenen Laboratorien mit

ähnlichen Aufbauten analysiert (Validierungsbericht: wasserchemische-gesellschaft.de).

Tabelle 2. Blindwert, LOD (Nachweisgrenze) und DIN-Bereich für die Bestimmung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen. Die LODs werden nach DIN 32645 bestimmt. Für AOBr und AOI wurden die LODs anhand der Kalibrierkurve bestimmt, da keine Blindwerte gefunden wurden. Für AOF und AOCl wurde die Blindwertmethode angewendet (DIN 32645).

	Blindwert ($\mu\text{g}/\text{L}$)	LOD (DIN 32645) ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Anwendungsbereich der DIN ($\mu\text{g}/\text{L}$)
AOF	1,1	0,38	≥ 2
AOCl	2,6	1,36	≥ 10
AOBr	0	0,24	≥ 1
AOI	0	0,47	≥ 1

Mit Hilfe von IC ist es nun möglich, nicht nur den Summenparameter CIC-AOX(Cl) zu bestimmen, sondern auch die einzelnen Fraktionen, die zum AOX-

Gehalt beitragen, zu messen (Abbildung 2, [WP-081](#)) und AOF zu bewerten ([AN-CIC-033](#)).

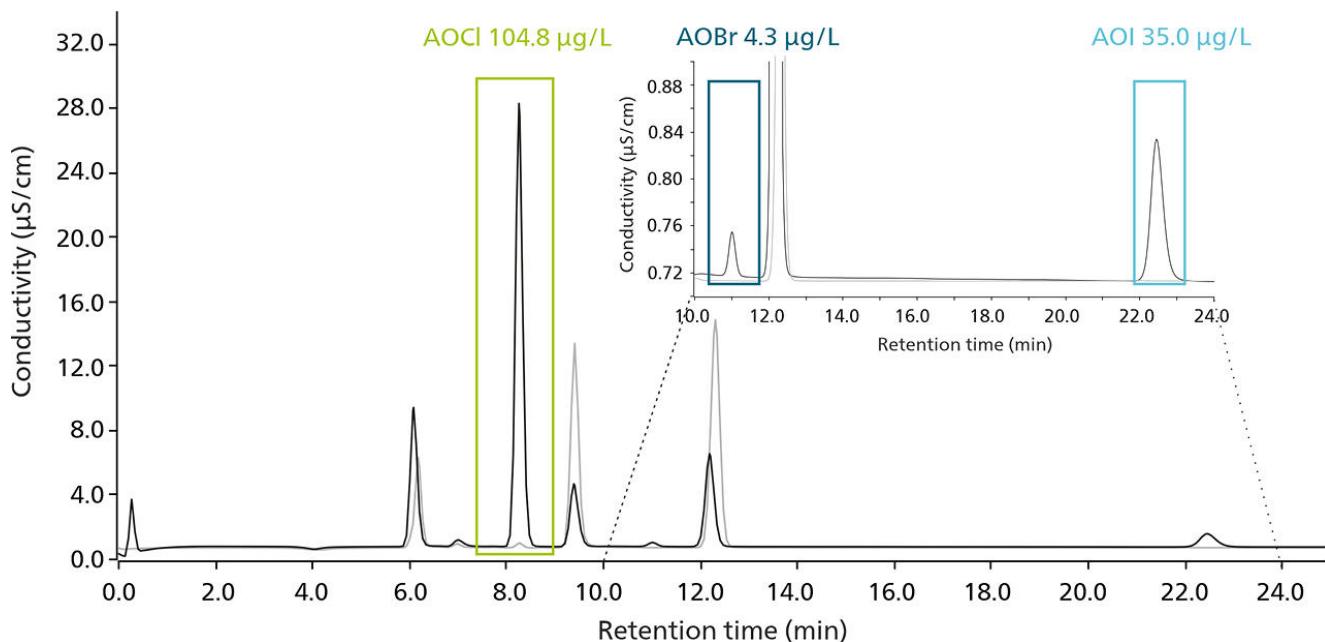


Abbildung 2. Chromatogrammüberlagerung der Blindprobe und einer Abwasserprobe für die Bestimmung von AOCl, AOBr und AOI, gemessen an der Absorptionssäule 1. Zur Berechnung der Massenkonzentration der einzelnen AOX-Fraktionen wurde eine Blindwertkorrektur gemäß Gleichung 1 durchgeführt. An Säule Nr. 2 wurden keine Halogene adsorbiert, was die Retentionseffizienz für AOX an Säule Nr. 1 verdeutlicht.

Insgesamt profitiert das validierte Verfahren von der einfachen, unkomplizierten und standardisierten Handhabung, der präzisen Bestimmung der Analyten, der automatischen Berechnung der Ergebnisse und einem wartungsarmen, herstellerunabhängigen Aufbau.

Ein wesentlicher Vorteil der Normen DIN 38409-59 und ISO/DIS 18127 ist, dass sie die Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene als einzelne Summenparameter, d.h. AOCl, AOBr, AOI sowie AOF (ein Screening-Parameter für "gesamte" PFAS, AN-CIC-033), ermöglichen. Die Automatisierung (z. B. automatisierte Eluentenherstellung, MiPT, intelligente und logische MagIC-Net-Funktionen) verbessert die

Wiederholbarkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse, spart wertvolle Laborzeit für das Liquid Handling, die Standard- und Eluentenvorbereitung und ermöglicht die Analyse rund um die Uhr - wovon jedes Labor, ob Forschungs-, Routine- oder Behördenlabor, profitieren kann.

Die Welt der organisch gebundenen Halogene ist so vielfältig, dass mit diesen Summenparametern auf sehr einfache Weise Erkenntnisse über Hot Spots, Transportwege, aber auch besonders gefährdete Regionen gewonnen werden können, während komplexe gezielte Analysen, wenn überhaupt, nur einzelne organisch gebundene Halogene für weitergehende Untersuchungen auflösen können.

REFERENZEN

1. Xu, R.; Xie, Y.; Tian, J.; et al. Adsorbable Organic Halogens in Contaminated Water Environment: A Review of Sources and Removal Technologies. *J Clean Prod* **2021**, 283.
2. Müller, G. Sense or No-Sense of the Sum Parameter for Water Soluble "Adsorbable Organic Halogens" (AOX) and "Absorbed Organic Halogens" (AOX-S18) for the Assessment of Organohalogens in Sludges and Sediments. *Chemosphere* **2003**, 52 (2), 371–379.
3. Dann, A. B.; Hontela, A. Triclosan: Environmental Exposure, Toxicity and Mechanisms of Action. *J Appl Toxicol* **2011**, 31 (4), 285–311.
4. Xie, Y.; Chen, L.; Liu, R. AOX Contamination Status and Genotoxicity of AOX-Bearing Pharmaceutical Wastewater. *J Environ Sci* **2017**, 52, 170–177.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



Metrosep A Supp 5 - 250/4.0

Die Hochleistungstrennsäule aus dem Hause Metrohm mit extrem hohen Bodenzahlen für anspruchsvollste Trennaufgaben. Selbst komplexe Trennprobleme lassen sich mit der Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 einfach und reproduzierbar lösen. Die hohe Kapazität der Säule erlaubt z. B. den Nachweis von 1 µg/L Bromat neben 150 mg/L Chlorid ohne Probenvorbereitung. Das Anwendungsspektrum für diese Säule geht weit über den Nachweis der Standardanionen hinaus. Die Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 ist die Säule der Wahl wenn es darum geht, hohe Reinheitsstandards in der Halbleiterindustrie oder im Kesselspeisewasser von Kraftwerken sicher zu kontrollieren.



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

Die Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 schützt die IC-Anionensäulen Metrosep A Supp 5 und 7 zuverlässig vor Verunreinigungen aus Probe oder Eluent.

Sie enthält dasselbe Trennmaterial wie die Metrosep A Supp 5, ist wie diese aus PEEK gefertigt und wird direkt auf die jeweilige Trennsäule nahezu ohne Totvolumen aufgeschraubt («On Column Guard System»). Die Guardsäule verlängert die Lebensdauer der analytischen Säule, praktisch ohne deren chromatographische Trennleistung zu beeinflussen. Der günstige Preis und die einfache Handhabung machen die Verwendung der A Supp 5 Guard/4.0 sehr empfehlenswert.



IC-Ausrüstung: MiPT

Zubehörset zur Montage eines Dosino für Partial-Loop-Injektion.



858 Professional Sample Processor – Pump

Der 858 Professional Sample Processor – Pump verarbeitet Proben von 500 µL bis 500 mL. Der Probentransfer erfolgt entweder mit der eingebauten bidirektionalen Zweikanal-Peristaltikpumpe oder mittels eines 800 Dosino.



930 Combustion IC PP (AJ)

Das 930 Combustion IC PP (AJ) ermöglicht die Analyse von Halogenen und Schwefel in brennbaren Proben aller Art mittels inline Verbrennungsaufschluss (Pyrohydrolyse) mit anschliessender ionenchromatographischer Bestimmung (Combustion IC). Es umfasst alle benötigten Komponenten, wie das Combustion Module von Analytik Jena (2.136.0700), das 920 Absorber Module, den 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg und die MagIC Net Software. Das 930 Metrohm Combustion IC-Paket kann bei Bedarf mit einem Autosampler für feste oder flüssige Proben ergänzt werden (Autosampler MMS 5000). Die gesamte Analyse inklusive der Probenaufgabe und des Probenaufschlusses ist komplett automatisiert und wird vollständig von MagIC Net gesteuert.



Autosampler MMS 5000 (AJ)

Autosampler MMS 5000 (AJ) von Analytik Jena zum Einsatz mit dem Metrohm Combustion IC für die vollautomatische Analyse von flüssigen und festen Proben. Um den modularen Multi-Matrix-Probengeber an den richtigen Probentyp anzupassen, muss entweder das Flüssigkeitskit (6.7303.000) oder das Feststoffkit (6.7302.000) verwendet werden.