



Application Note AN-CIC-034

# Schnelle Analyse von AOX in Gewässern durch CIC

Bestimmung von AOCl, AOBr, AOI, und AOF nach DIN 38409-59

AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) ist ein Summenparameter für die auf Aktivkohle adsorbierbaren halogenorganischen Verbindungen. Viele dieser Organohalogene und ihre Abbauprodukte stellen ernsthafte Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dar [1–4]. Um eine angemessene Wasserqualität sicherzustellen, ihren Ursprung herauszufinden oder die Effizienz von AOX-Entfernungsv erfahren in Wasseraufbereitungsprozessen zu untersuchen, ist ihre Überwachung daher unerlässlich. Klassisch wurde AOX bestimmt, indem Wasserproben an Aktivkohle adsorbiert, verbrannt und anschließend coulometrisch titriert wurden (DIN EN ISO 9562 bzw. EPA 1650) [1,2]. Auf Grund des technischen Aufbaus gilt AOX

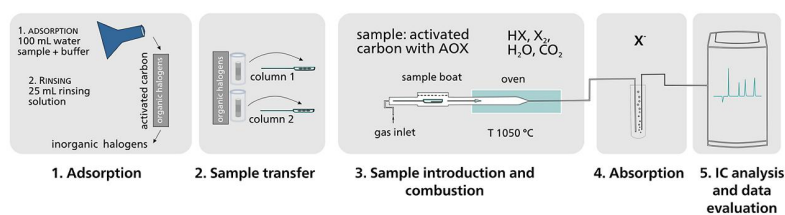
nach Definition als Summenparameter für adsorbierbare organisch gebundenes Chlorid (AOCl), Bromid (AOBr), und Iodid (AOI) – aber nicht Fluorid (AOF) – und nicht als Parameter für die einzelne Bestandteile. Die neue **DIN 38409-59** beschreibt ein validiertes Adsorptions- und Analyseverfahren mittels **Combustion Ionenchromatographie (CIC)** zur Bestimmung von AOCl, AOBr, AOI, des Summenparameter **CIC-AOX<sub>(Cl)</sub>**, sowie von AOF, ein Parameter zur Überwachung von per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFASs), die weltweit Anlass zur Sorge geben. Diese Application Note beschreibt die CIC-Methode zur Analyse von AOX und AOF gemäß der DIN 38409-59.

## EXPERIMENTELL

Diese Applikation zeigt den Versuchsansatz der AOX- und AOF-Analyse. Nähere Informationen finden Sie in weiterführender Metrohm-Literatur ([WP-078](#), [WP-081](#), [AN-CIC-033](#)). Der vollständige Validierungsdatensatz der DIN 38409-59 ist auf der Webseite der [Gesellschaft für Wasserchemie](#) verfügbar.

Die gesamte Probenvorbereitung, d. h. die Anreicherung und Adsorption organisch gebundener Halogene, ähnelt der DIN EN ISO 9562, da in beiden Methoden die Adsorption an Aktivkohle eine wichtige

Rolle spielt (**Abbildung 1**). Um eine Adsorption von anorganischem Fluor an der Aktivkohle zu vermeiden, müssen die Proben bei der AOF-Bestimmung neutral sein. Für die CIC-AOX(Cl)-Bestimmung (d. h. AOCl, AOBr und AOI) müssen die Proben hingegen angesäuert sein. Dazu werden die Proben vor der Anreicherung mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von >2 gebracht (**Tabelle 1**). Im Rahmen der neuen DIN 38409-59 wird AOF ebenfalls bestimmt, allerdings werden hierfür die Proben mit Natriumnitrat neutralisiert (**Tabelle 1**).



**Abbildung 1** Schematische Darstellung des Verfahrens zur AOX- und AOF-Analyse (WP-081). Der erste Schritt ist die Adsorption mit der APU sim (Analytik Jena) zur halbautomatischen und standardisierten Adsorption von bis zu sechs Proben parallel. Nachdem im zweiten Schritt die Proben in die Verbrennungsschiffchen überführt wurden, werden sie anschließend 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 Halogene mittels des Gasstroms (920 Absorber Module) zur Absorberlösung transportiert. Der letzte Schritt (5) ist die automatische Analyse und Datenauswertung von AOB<sub>r</sub>, AOCl und AOI bzw. von AOF mit dem IC (930 Compact IC Flex). Der komplette CIC-Prozess ist vollständig automatisiert und wird von der MagIC Net-Software von Metrohm gesteuert.

Die Adsorption der organisch gebundenen Halogene erfolgt teilautomatisiert 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 werden

durchgeleitet. Die organisch gebundenen Halogene werden an der Aktivkohle adsorbiert (mit speziellen Einwegsäulen für die AOF- und AOX-Bestimmung, **Tabelle 1**), während anorganische Halogene heruntergespült werden (**Abbildung 1**).

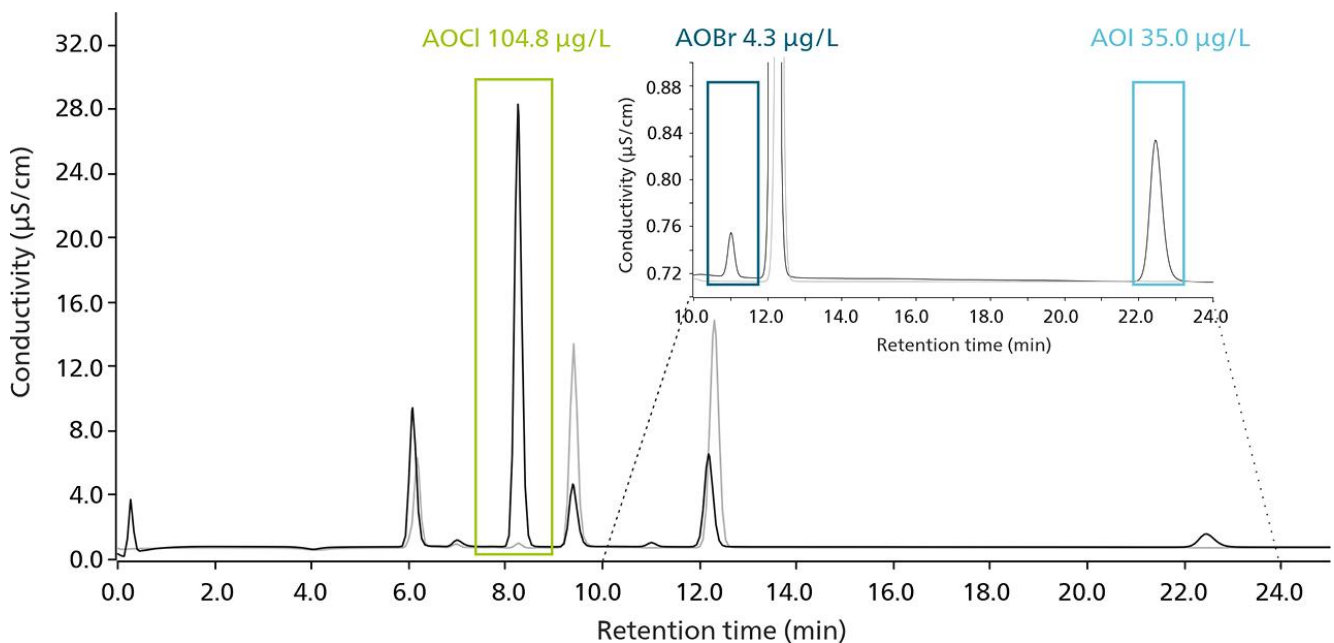
**Tabelle 1.** Parameter für die AOF- und AOX-Probenvorbereitung.

	AOF	AOCl, AOB <sub>r</sub> , 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
Probenvolumen		100 mL
Spüllösung		25 mL
	0,01 mol/L Natriumnitrat	0,01 mol/L Natriumnitrat, angesäuert mit Salpetersäure
Absorptionssäulen	Zwei Aktivkohleröhrchen (Einweg, Fa. Analytik Jena)	
	402-880.616	402-880.610
Durchfluss APU sim		3 mL/min

Nach der Probenvorbereitung wird der komplette Inhalt der beiden Adsorptionssäulen zur CIC-Analyse in ein oder zwei separate Keramikscheffchen überführt. Die Verbrennung erfolgt bei über 950 °C in Gegenwart von Argon und Sauerstoff (**Abbildung 1**). Um die Halogene in ihre wasserstoffhaltige Form umzusetzen, wird bei der pyrohydrolytischen Verbrennung ein Wasserstrom benötigt. Durch die Verbrennung werden Chlor, Brom, Jod und Fluor verflüchtigt, mit einem Argon/Sauerstoff-Gasstrom in die Absorberlösung (Reinstwasser) transportiert und in die flüssige Phase überführt (**Abbildung 1**). Dosinos gewährleisten ein präzises automatisiertes Liquid

Handling, z.B. den Transfer der wässrigen Probe in den IC zur Analyse oder den für die pyrohydrolytische Verbrennung notwendigen 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 (als F) eluiert in weniger als 7 Minuten, während AOX (d. h. Br, Cl und I) in weniger als 25 Minuten eluiert (**Abbildung 2**). Mittels MiPT (Metrohm Intelligent Partial-Loop Injection Technique) wird das System mit anorganischen Anionenstandards für Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid (1 g/L Standardlösungen, TraceCert® von Sigma-Aldrich) automatisch kalibriert.



**Abbildung 2** Chromatogrammüberlagerung der Blindprobe und einer Abwasserprobe zur Bestimmung von AOCl, AOB und AOI, gemessen von Adsorptionssäule Nr. 1. Zur Berechnung der Massenkonzentration der einzelnen AOX-Fractionen wurde eine Blindwertkorrektur gemäß Gleichung 1 durchgeführt. Auf Säule Nr. 2 wurden keine Halogene adsorbiert, was die Retentionseffizienz für AOX auf Säule Nr. 1 aufzeigt.

Die Leistungsprüfungen der AOF- und AOX-Bestimmungen und der Standardserien zur LOD-Bestimmung (**Tabelle 2**) werden mit organischen Referenzstandards unterschiedlicher Konzentration (4-Fluorbenzoesäure, 4-Chlorbenzoesäure, 4-Brombenzoesäure und 4-Iodbenzoesäure) durchgeführt. Diese werden auf die gleiche Weise wie

die Proben behandelt.

Da das Verfahren zur Bestimmung von AOX und AOF ziemlich komplex ist, sind spezielle Probenscheffchen und Aktivkohle (d. h. fluoridfreie Materialien für AOF, **Tabelle 1**) und Blindwertmessungen unerlässlich für einen niedrigen Hintergrund und eine angemessene Blindwertkorrektur (**Gleichung 1**).

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

### Gleichung 1

$c(\overset{X}{\text{Anzeige}}_n)$	Massenkonzentration einzelner adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (mit X = Cl, Br, I und F) in µg/L
$c(\overset{X}{})$	Halogenkonzentration in der Absorptionslösung der Probe in µg/L (mit X = Cl, Br, I und F) in µg/L
$V_{Abs}$	Endvolumen der Absorptionslösung in L
$V_{\text{Einfach}}$	Volumen der zur Adsorption verwendeten Probe; immer 0,1 L
$c(\overset{X}{})_{SW}$	Halogenkonzentration in der Absorptionslösung der Blindprobe in µg/L
$V_{AbsBW}$	Endvolumen der Absorptionslösung der Blindprobe in L
$V_{SmpIBW}$	Volumen der Blindlösung, die zur Adsorption verwendet wurde; immer 0,1 L

## ERGEBNISSE

Die einzelnen Konzentrationen für AOCl, AOBr und AOI sowie für AOF aus den neutralisierten Proben werden gemäß **Gleichung 1** berechnet. Der Summenparameter für AOX ( $CIC-AOX_{(Cl)}$ ) wird mit

Hilfe der **Gleichung 2** ermittelt. Da diese Methode neu ist, wurde AOX in den Wasser- oder Abwasservorschriften noch nicht durch  $CIC-AOX_{(Cl)}$  ersetzt.

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

### Gleichung 2

$c(CIC-AOX_{(Cl)})$	Summenkonzentration adsorbierbarer organisch gebundener Halogene in µg/L als Massenkonzentration bezogen auf Chlorid
---------------------	--

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

Gesamtverfahren sogar noch empfindlicher.

Während des DIN-Validierungsprozesses wurden mehrere Wasserproben aus verschiedenen Labors mit ähnlichem Geräte-Setup analysiert (Validierungsbericht: [wasserchemische-gesellschaft.de](http://wasserchemische-gesellschaft.de)).

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

	Blindwert(µg/L)	LOD (DIN 32645) (µg/L)	Geltungsbereich der DIN (µg/L)
AOF	1.1	0.38	≥2
AOCl	2.6	1.36	≥10
AOBr	0	0.24	≥1
AOI	0	0.47	≥1

Mit IC ist es nun möglich, nicht nur den AOF (AN-CIC-033, WP-078) und den Summenparameter CIC-AOX<sub>(Cl)</sub> zu bestimmen, sondern auch die

Komponenten zu messen, die zum AOX-Gehalt beitragen (**Abbildung 2**, WP-081).

## FAZIT

Insgesamt profitiert das gesamte validierte Verfahren von seiner einfachen, unkomplizierten und standardisierten Handhabung, der präzisen Bestimmung der Analyten, der automatischen Ergebnisberechnung und einem wartungsarmen System von einem Hersteller.

Ein wesentlicher Vorteil der DIN 38409-59 ist, dass die adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene als einzelne Summenparameter (dh AOCl, AOBr und AOI) bestimmt werden können. Außerdem bietet die Norm ein schnelles Verfahren zur Bestimmung des Gesamt-PFAS-Gehalt unter Verwendung der validierten AOF-Methode. Die Automatisierung (z. B. automatisierte Eluentenproduktion, MiPT, intelligente und logische MagIC Net-Funktionen) verbessert die

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

Trotz der großen Vielfalt an organisch gebundenen Halogenen, ermöglicht dieser Summenparameter auf sehr einfache Weise einen Einblick in Hotspots, Transportwege aber auch in besonders gefährdete Regionen. Gegebenenfalls können für weitere Untersuchungen die einzelnen organisch gebundenen Halogene mit komplexen und gezielten Analysemethoden aufgeklärt werden.

## REFERENZEN

1. Xu, R.; Xie, Y.; Tian, J.; et al. Adsorbierbare organische Halogene in kontaminierter Wasserumgebung: Ein Überblick über Quellen und Entfernungstechnologien. *J Clean Prod.-Nr* **2021**, 283.
2. Müller, g. Sinn oder Unsinn des Summenparameters für wasserlösliche „Adsorbierbare Organische Halogene“ (AOX) und „Absorbierte Organische Halogene“ (AOX-S18) zur Bewertung von Organohalogenen in Schlämmen und Sedimenten. *Chemosphäre* **2003**, 52 (2), 371–379.
3. Dan, A. B.; Hontela, A. Triclosan: Umweltbelastung, Toxizität und Wirkungsmechanismen. *J Appl Toxicol* **2011**, 31 (4), 285–311.
4. Xie, Y.; Chen, L.; Liu, R. AOX-Kontaminationsstatus und Genotoxizität von AOX-haltigem pharmazeutischem Abwasser. *J Environ Sci* **2017**, 52, 170–177.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

## CONTACT

Metrohm Deutschland  
In den Birken 3  
70794 Filderstadt

[info@metrohm.de](mailto:info@metrohm.de)

## KONFIGURATION



### Metrohm Combustion IC Manuell - Quarz

Das Paket Metrohm Combustion IC Manuell - Quarz 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 den Combustion Oven (TEI) von Trace Elemental Instruments (2.0136.0600), das Quarz Verbrennungsrohr (6.07311.100), das 920 Absorber Modul, den 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg und die MagIC Net Software. Das Metrohm Combustion IC-Paket kann bei Bedarf mit einem der folgenden Autosampler ergänzt werden: Solid Autosampler CIC (TEI), Liquid Autosampler CIC (TEI) oder GLS Sampler CIC (TEI).



#### 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

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





### 858 Professional Sample Processor – Pump

Der 858 Professional Sample Processor – Pump verarbeitet Proben von 500  $\mu\text{L}$  bis 500 mL. Der Probentransfer erfolgt entweder mit der eingebauten bidirektionalen Zweikanal-Peristaltikpumpe oder mittels eines 800 Dosino.