



Application Note AN-CIC-035

Halogene und Schwefel in Feststoffen nach EN 17813

Schnelle Analyse mit Verbrennungs-Ionenchromatographie (CIC)

Organische Halogenide sind eine der größten Gruppen von Umweltschadstoffen dar [1] und sollten insbesondere bei der Abfallentsorgung überwacht werden (z. B. EU-Gesetzgebung 2000/76/EG und 99/31/EG). Für die Analyse von Halogenen ist die Probenvorbereitung von entscheidender Bedeutung. Dieser Schritt ist anfällig für systematische Fehler, Kontamination und Analytverlust durch Verflüchtigung oder Adsorption [2]. Die pyrohydrolytische Verbrennung ist eine geeignete Methode zur Zersetzung sowohl anorganischer als auch organischer Stoffe [2,3]. Halogene werden effizient von der Matrix getrennt, wodurch Matrixeffekte und Nachweisgrenzen verringert werden [2,4,5]. Die Combustion-

Ionenchromatographie (CIC) kombiniert die Schritte der pyrohydrolytischen Zersetzung, der Adsorption von Halogenen und Schwefel in Lösung und deren anschließende Analyse mittels Ionenchromatographie [6,7]. Dieses Verfahren wird bevorzugt und ist validiert für die gleichzeitige direkte Bestimmung von Fluor, Chlor, Brom und Schwefel in Feststoffen gemäß EN 17813:2023. In diesem Application Note liegt der Schwerpunkt auf der Analyse von Feststoffen (z. B. Schlamm, Erde, Holz) und Polymeren mit CIC unter Verwendung eines robusten Keramikröhrchens, das die Nutzungsdauer der Verbrauchsmaterialien bei Proben mit hohem Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen erhöht.

DURCHFÜHRUNG

Diese Application Note beschreibt den experimentellen Ansatz zur Bestimmung von Halogenen und Schwefel mittels oxidativer pyrohydrolytischer Verbrennung, gefolgt von einer

ionenchromatographischen Analyse gemäß EN 17813:2023. Der vollständige Validierungsdatensatz des ISO-Standards ist auf der Webseite von VITO NV, Belgien, veröffentlicht [8].

Es wurden fünf verschiedene Probentypen (fester Ersatzbrennstoff (SRF), Holz, Schlamm, Erde und ein Polymer) mit CIC auf ihren Fluor-, Chlor-, Brom- und

Schwefelgehalt analysiert. Für die Validierungsstudie wurden vier unabhängige Replikate durchgeführt.

PROBENVORBEREITUNG

Die Feststoffe wurden bei 105 °C vorgetrocknet und auf eine Partikelgröße von kleiner 250 µm gemahlen. Das gemahlene Material wurde ein zweites Mal bei 105 °C für zwei Stunden getrocknet, bevor es in die Verbrennungsgefäße eingewogen wurde. Von jeder

Probe wurden je nach Art zwischen 25 und 50 mg in entsprechende Keramikbecher eingewogen (SRF: 50 mg, Holz: 50 mg, Schlamm: 30 mg, Erde: 30 mg und Polymer: 25 mg). Das gesamte Verfahren zur Probenvorbereitung ähnelt dem von EN 17813:2023.

Der in dieser Studie verwendete TEI-Ofen verfügt über zwei Temperaturzonen (T1, T2) und bietet mehr Flexibilität hinsichtlich des Temperaturgradienten, dem die Probe ausgesetzt ist. Dadurch kann eine einzige Analysemethode für verschiedene Matrices wie Polymere, Schlamm und Boden verwendet werden. Die endgültige Verbrennungstemperatur in Anwesenheit von Argon und Sauerstoff betrug 1050 °C.

Für die pyrohydrolytische Verbrennung ist ein Wasserstrom unerlässlich, da er die Halogene in ihre

Wasserstoffform umwandelt (**Abbildung 1**). Die Halogene (Fluor, Chlor, Brom) und Schwefel werden im Verbrennungsschritt verflüchtigt, und mit einem Argon/Sauerstoff-Gasstrom in die Absorberlösung (Wasserstoffperoxid) transportiert, wo sie in die flüssige Phase überführt werden (**Abbildung 1**). Dosinos ermöglichen ein präzises automatisiertes Liquid-Handling, z. B. den Transfer der wässrigen Probe in den IC zur Analyse oder die für die pyrohydrolytische Verbrennung erforderliche Wasserzufuhr.

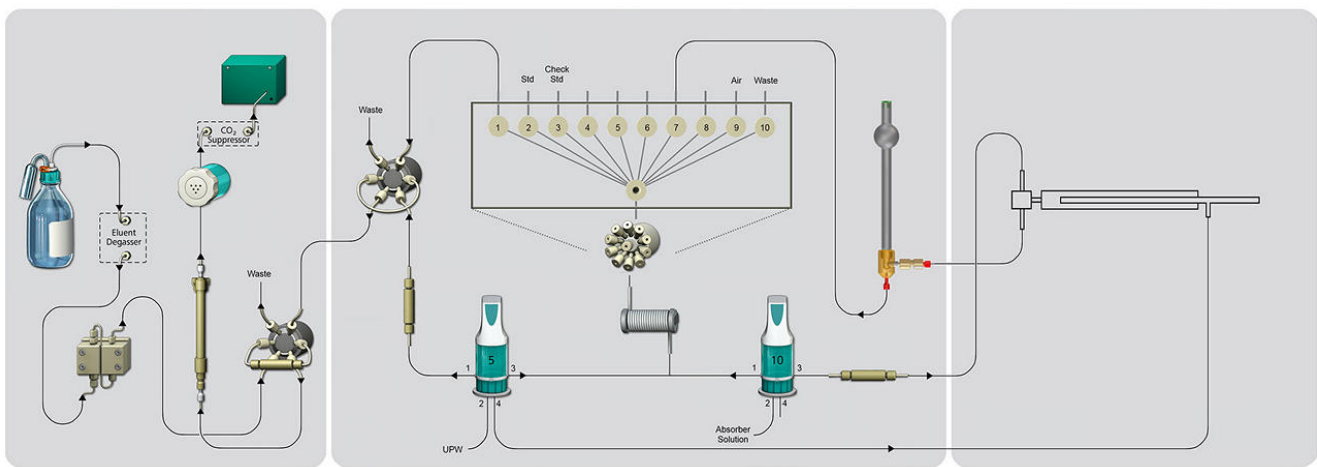


Abbildung 1. Schematische Darstellung des CIC-Systems. Die Probe wird in den Ofen (rechts) eingeführt, wo sie zur pyrohydrolytischen Verbrennung Hitze, Wasser, Argon und Sauerstoff ausgesetzt wird. Die Absorberlösung wird direkt den Verbrennungsgasen am Ofenausgang zugegeben. Das gesamte Liquid-Handling der Probe, des Reinstwassers und der Absorberlösung erfolgt mit Dosinos. Dadurch ist eine präzise Verfolgung der Volumina möglich. Ein Aliquot der Probe (5–200 µL) wird zur Matrixeliminierung mit hochreinem Wasser auf eine Anreicherungssäule überführt. Der Eluentstrom transportiert die adsorbierten Analytionen zur Trennung auf die Trennsäule A Supp 19 – 150/4.0. Nach einer sequenziellen Suppression werden die Ionen mittels Leitfähigkeit detektiert. Der gesamte CIC-Prozess ist vollständig automatisiert und wird mithilfe der Chromatographie-Software MagIC Net gesteuert.

CIC ANALYSE

Der Keramikaufbau des TEI CIC-Systems ermöglicht stabile Verbrennungsbedingungen und verlängert die Nutzungsdauer von Verbrauchsmaterialien, da sie gegenüber hohen Konzentrationen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen robuster sind (im Vergleich zu Verbrauchsmaterialien aus Quarz, z. B. Verbrennungsrohren, -schiffchen und -cups).

Die ionenchromatographische Trennung der

untersuchten Anionen erfolgte auf der hochkapazitiven Metrosep A Supp 19 – 150/4.0 Säule in Kombination mit der A Supp 19 Guard/4.0. Es wurde der Standard-Carbonat-/Bicarbonat-Eluent verwendet, der mit dem 941 Eluent Production Module automatisch aus einem selbst angesetzten Konzentrat hergestellt wurde.

Es wurde eine automatische Kalibrierung mittels der

intelligenten Partial Loop Injektionstechnik von Metrohm (MiPT) mit anorganischen Standards für Fluorid, Chlorid, Bromid und Sulfat durchgeführt (1 g/L Standardlösungen, TraceCert® von Sigma-Aldrich). Abhängig von der Probenkonzentration wird eine High-Low-Kalibrierung empfohlen. Es wurden zwei Kalibrierungsbereiche ausgewählt (niedrige Kalibrierung 0,0125–0,500 mg/l, erforderlich zur Quantifizierung von Fluorid und Bromid in der Holzprobe, und hohe Kalibrierung 0,125–5,000 mg/l für die restlichen Proben). MagIC Net weist abhängig von der Analytkonzentration automatisch die richtige Kalibrierung zu und berechnet die Konzentration in mg/L. Bei speziellen benutzerdefinierten Ergebnissen wurden die Endkonzentrationen in den Proben automatisch berechnet (in mg/kg, **Gleichung 1**) und in einem Report zusammengefasst.

ERGEBNISSE

Fluorid, Chlorid, Bromid und Sulfat wurden in weniger als 20 Minuten bestimmt (**Abbildung 2**). Die Probenkonzentrationen (**Tabelle 1**) wurden gemäß **Gleichung 1** berechnet. Die Formel wurde in der MagIC Net-Software vordefiniert, sodass die Zusammenfassung der Endergebnisse in mg/kg im Report möglich ist.

Die Fluorkonzentrationen lagen zwischen 14 mg/kg (Holz) und 559 mg/kg (Boden), die Chlorkonzentrationen zwischen 351 mg/kg (Polymer) und 7676 mg/kg (SRF), die Bromkonzentrationen zwischen 9 mg/kg (Holz) und 1304 mg/kg (Polymer) und die Schwefelkonzentrationen zwischen 189 mg/kg (Boden) und 8672 mg/kg (Schlamm). Die relativen Standardabweichungen (RSDs) von weniger als 11 % zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Feststoffe.

Die Leistungskontrollen wurden mit anorganischen Qualitätskontrollstandards auf der IC-Seite (Direktinjektion) sowie mit einem festen CRM-Material (ERM-EC681m, Polyethylen (Elemente, hohes Niveau)), das unter anderem auf seinen Chlor-, Brom- und Schwefelgehalt zertifiziert ist, durchgeführt. Zusätzlich wurden Blindproben gemessen, um das System zu qualifizieren und um festzustellen, ob auch nur ein minimaler Einfluss von Verschleppung und hohen Hintergrundwerten vorliegt.

Aufgrund des breiten Konzentrationsbereichs der Proben wurde mithilfe von MiPT eine Analyse mit unterschiedlichen Injektionsvolumina durchgeführt, um sicherzustellen, dass alle gemessenen Analytkonzentrationen innerhalb des kalibrierten Bereichs lagen.

$$C_{sample} = \frac{C_{Abs} * V_{total}}{m_{sample} * \rho_{sample}} * 1000$$

Equation 1.

C _{sample}	analyte concentration in the sample, mg/L
C _{Abs}	analyte concentration in the absorber solution, mg/L
V _{total}	Total end volume in the absorber tube, mL
m _{sample}	sample amount that was weighed in (solids), mg
1000	factor for a result, mg/kg

Tabelle 1. Ergebnisse des Fluor-, Chlor-, Brom- und Schwefelgehalts, bestimmt in festem Ersatzbrennstoff (SRF), Holz, Schlamm, Erde und einem Polymer durch pyrohydrolytische Verbrennung unter Verwendung von ClC.

Probe	Fluor		Chlor		Brom		Schwefel	
	Durchschnittliche Konz. [mg/kg]	RS D [%]	Durchschnittliche Konz. [mg/kg]	RS D [%]	Durchschnittliche Konz. [mg/kg]	RS D [%]	Durchschnittliche Konz. [mg/kg]	RS D [%]
SRF	79.3	5.7	7676	11.0	455	26	714	3.0
Holz	13.5	8.5	522	9.2	8.60	10	406	5.4
Polym er	Nicht erkannt	—	351	2.6	1304	2.4	616	2.2
Boden	559	2.4	772	2.9	340	4.3	189	3.1
Schla mm	256	4.9	3213	3.3	40.4	2.4	8672	2.2

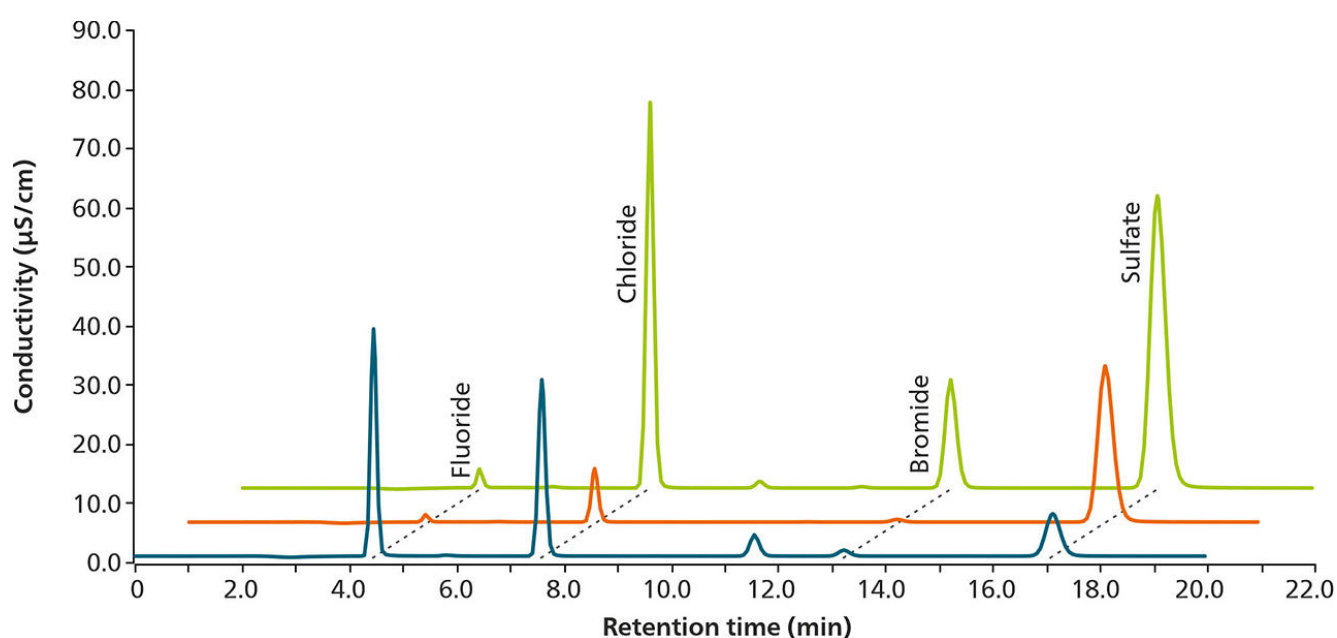


Abbildung 2. Chromatogramm-Überlagerung einer Bodenprobe (blau), Schlammprobe (orange) und Holzprobe (grün). Die Trennung von Fluorid, Chlorid, Bromid und Sulfat erfolgte auf einer Metrosep A Supp 19 - 150/4.0-Säule unter Verwendung des Standard-Carbonat-/Bicarbonat-Eluenten. Bei einem Fluss von 0,7 ml/min wurden alle Analyten innerhalb von 20 Minuten eluiert und mittels sequenziell suppressierter Leitfähigkeit detektiert.

FAZIT

Die Verbrennungssäulenchromatographie ist eine einfache Analysetechnik zur Bestimmung von Halogenen und Schwefel in der Umwelt und in festen Matrices. Der Keramikaufbau eignet sich besonders für die CIC-Analyse von Probenmatrices mit hohen Mengen an Alkali- und/oder Erdalkalimetallen. Durch den Keramikaufbau werden die Robustheit der Analyse und die Lebensdauer der Verbrauchsmaterialien drastisch verbessert. Der Bedienkomfort wird noch weiter erhöht durch die Möglichkeit, je nach Analytkonzentration in den

Proben unterschiedliche Probenvolumina zu injizieren, um zu gewährleisten, dass diese im kalibrierten Bereich liegen.

Insgesamt profitieren Anwender des validierten Gesamtverfahrens von einer unkomplizierten und normierten Anwendung, einer präzisen Bestimmung der Analyten, einer automatischen Eluentherstellung, Kalibrierung und Ergebnisberechnung sowie einem geringen Wartungsaufwand. Dabei erhalten sie das komplette Setup des Systems aus einer Hand.

REFERENZEN

1. Häggblom, M. M.; Bossert, I. D. Halogenated Organic Compounds - A Global Perspective. In *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*; Häggblom, M. M., Bossert, I. D., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2003; pp 3–29. https://doi.org/10.1007/0-306-48011-5_1.
2. Oliveira, D. K.; Cauduro, V. H.; Flores, E. L. M.; et al. Pyrohydrolysis as a Sample Preparation Method for the Subsequent Halogen Determination: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2024**, *1288*, 342054. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.342054>.
3. Picoloto, R. S.; Cruz, S. M.; Mello, P. A.; et al. Combining Pyrohydrolysis and ICP-MS for Bromine and Iodine Determination in Airborne Particulate Matter. *Microchemical Journal* **2014**, *116*, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.05.002>.
4. Pereira, L. S. F.; Pedrotti, M. F.; Vecchia, P. D.; et al. A Simple and Automated Sample Preparation System for Subsequent Halogens Determination: Combustion Followed by Pyrohydrolysis. *Analytica Chimica Acta* **2018**, *1010*, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.034>.
5. *The F, Cl, Br and I Contents of Reference Glasses BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, GSD-1G, GSE-1G, NIST SRM 610 and NIST SRM 612 - Marks - 2017 - Geostandards and Geoanalytical Research - Wiley Online Library*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/gr.12128> (accessed 2024-03-19).
6. Reber, I. *History of Metrohm IC – Part 6*. <https://www.metrohm.com/en/discover/blog/20-21/history-of-metrohm-ic---part-6.html> (accessed 2024-03-19).
7. Frenzel, W. Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography - an Overview. In *Sample Preparation Techniques for Ion Chromatography*; Monograph 8.108.5070; Metrohm AG: Herisau, CH.
8. Vanhoof, C. *Validation of PrEN 17813 Environmental Solid Matrices – Determination of Halogens and Sulfur by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion Followed by Ion Chromatography*; Validation report 2023/SCT/2936; VITO: Mol, Belgium, 2023; p 32.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



Metrosep A Supp 19 - 150/4.0

Überragende Trenneigenschaften und hochkapazitiv – damit sticht die Metrosep A Supp 19 Produktfamilie deutlich aus dem Säulenportfolio hervor. Sie zeichnet sich durch beste Peaksymmetrien und Selektivitäten sowie einer hohen thermischen, mechanischen und chemischen Stabilität aus, was sie extrem robust und stabil gegenüber höheren Flussraten und Drücken macht.

Die 150-mm Variante gilt als die Standardsäule für die Anionenchromatographie, da sie den grössten Anteil an Applikationen sicher löst und sehr vielseitig einsetzbar ist. Aufgrund ihrer hohen Kapazität ist die Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 Trennsäule selbst für komplexe Applikationen mit anspruchsvollen Matrices besonders gut geeignet. Das Einsatzgebiet der Metrosep A Supp 19 - 150/4.0 ist durch ihre hervorragenden Trenneigenschaften sehr vielfältig und umfasst z. B. die folgenden Applikationen:

- Bestimmung von Standardanionen (Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat und Sulfat) in unterschiedlichsten Wasserproben;
- Bestimmung von Standardanionen und organische Säuren in komplexen Probenmatrices, wie z. B. Umwelt- oder Lebensmittelproben;
- Bestimmung von Standardanionen und organischen Säuren in Kesselspeisewasser, um den sicheren Betrieb von Kraftwerken zu gewährleisten;
- Bestimmung von Standardanionen in pharmazeutischen Proben.



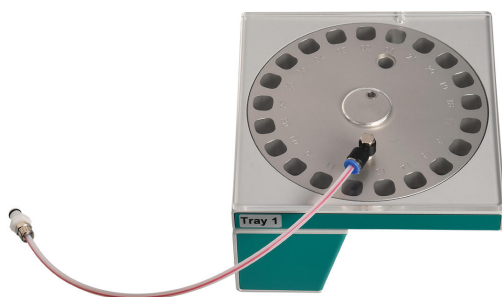
Metrosep A PCC 2 HC/4.0

Für Anionenanreicherung und Matrixeliminierung. Die Vergrößerung des Packungsbetts erhöht die Kapazität der beiden vollständig aus PEEK gefertigten Anreicherungssäulen. Die hohe Kapazität wird vor allem dann benötigt, wenn Matrixeffekte eine Überladung der Anreicherungssäule verursachen könnten oder Proben mit hoher Ionenstärke analysiert werden sollen.



Metrohm Combustion IC Manuell - Keramik

Das Paket Metrohm Combustion IC Manuell - Keramik 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 Keramik Verbrennungsrohr (6.07311.110), 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).



Solid Autosampler CIC (TEI)

Der Solid Autosampler CIC (TEI) wird verwendet um feste Proben automatisiert mittels Combustion IC zu analysieren. Er kann in Kombination mit den Boat Introduction Modules (6.07311.010 oder 6.07311.020) verwendet werden. Das Probenrack für Feststoffe Nr. 1 (6.07312.010) und eine Abdeckung für das Probenrack sind bereits enthalten.



941 Eluent Production Module

Das 941 Eluent Production Module ermöglicht die automatische Herstellung eines Eluenten. Es ermöglicht das kontinuierliche Arbeiten ohne manuelles Eingreifen und garantiert stabile Retentionszeiten. Es ist mit allen Metrohm IC-Geräten kombinierbar und wird von MagIC Net kontrolliert.