

Application Note AN-CIC-034

Análisis rápido de AOX en aguas por CIC

Medición de AOCl, AOBr, AOI y AOF según la norma DIN 38409-59

AOX (halógenos orgánicos absorbibles) es un parámetro complejo que cubre la suma de compuestos halogenados absorbibles en carbón activado. Muchos de estos organohalógenos y sus productos de degradación plantean graves riesgos para la salud humana y el medio ambiente [1–4]. Monitorearlos es esencial para garantizar una calidad de agua adecuada, rastrear sus fuentes o investigar la eficiencia de las técnicas de eliminación de AOX en los procesos de tratamiento de agua. Históricamente, los AOX se determinaban mediante titulación microcoulombimétrica después de la adsorción de muestras de agua en carbón activado y posterior combustión (DIN EN ISO 9562 o EPA 1650) [1,2]. Por definición, según la configuración técnica, AOX

estaba compuesto por cloro adsorbible orgánico (AOCl), bromo (AOBr) y yodo (AOI), pero no flúor (AOF), como un parámetro de suma y no sus fracciones individuales. El nuevo DIN 38409-59 describe un procedimiento validado de adsorción y análisis a través de **cromatografía iónica de combustión (CIC)** para determinar AOCl, AOBr, el parámetro de suma CIC-AOX_(Cl), así como también AOF, un parámetro de monitoreo para sustancias alquílicas perfluoradas y polifluoradas (PFAS) que actualmente es una preocupación global emergente. Esta nota de aplicación explica el método CIC utilizado para cumplir con DIN 38409-59 para análisis AOX y AOF.

PRÁCTICA

Esta aplicación se centra en el enfoque experimental del análisis AOX y AOF. Se puede encontrar información más detallada en la literatura relacionada de Metrohm ([WP-078](#), [WP-081](#), [AN-CIC-033](#)). El conjunto completo de datos de validación de DIN 38409-59 está disponible en la página web [Sociedad de Química del Agua](#).

El procedimiento general de preparación de muestras, es decir, la preconcentración y la adsorción de halógenos ligados orgánicamente, se parece al de DIN EN ISO 9562, ya que la adsorción en carbón activado es un punto clave para ambos métodos (**Figura 1**). Mientras que para AOF es crucial que las muestras

sean neutras para evitar la adsorción de flúor inorgánico al carbón activado, la acidificación de la muestra es obligatoria para los otros halógenos ligados orgánicamente, de forma similar a DIN EN ISO 9562. Para la determinación CIC-AOX_(Cl) (es decir, AOCl, AOBr y AOI), las muestras deben acidificarse con ácido nítrico a pH <2 antes de la preconcentración (**Tabla 1**). La determinación de AOF ahora está dentro del alcance de la nueva norma DIN 38409-59, sin embargo, la preparación de tales muestras requiere neutralización. Esto se hace agregando nitrato de sodio a las muestras (**Tabla 1**).

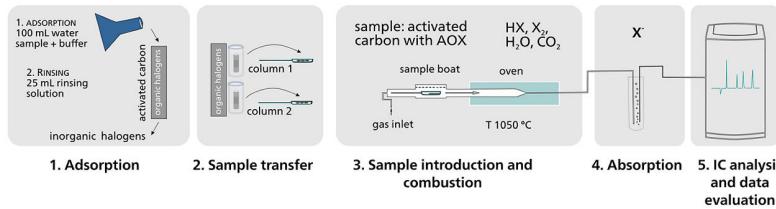


Figura 1. Esquema del procedimiento para el análisis de AOX y AOF (WP-081). El primer paso es la adsorción realizada con APU sim (Analytik Jena) para la adsorción semiautomática y estandarizada de hasta seis muestras en paralelo. Después del segundo paso de transferencia de la muestra a los botes de combustión, la muestra se quema automáticamente (paso 3, módulo de combustión de Analytik Jena que consta de un horno de combustión con Auto Boat Drive (ABD) y un inyector automático (MMS 5000)). En el cuarto paso, los halógenos volatilizados se transportan a la solución de absorción a través de una corriente de gas (Módulo de absorción 920). El último paso (5) es el análisis automático de AOBr, AOCl y AOI, o de AOF con el IC (930 Compact IC Flex), incluida la evaluación de datos. El proceso completo de CIC está completamente automatizado y controlado por el software MagIC Net de Metrohm.

La absorción de los halógenos unidos orgánicamente se maneja de forma semiautomática utilizando el sistema APU sim de Analytik Jena (**Figura 1**). Dos columnas llenas de carbón activado (al menos 50 mg en cada columna) se conectan en serie y se pasan 100

mL de muestra. Los halógenos unidos orgánicamente se adsorben en el carbón activado (usando columnas desechables dedicadas para la determinación de AOF y AOX, **tablas 1**), mientras que los halógenos inorgánicos se enjuagan (**Figura 1**).

Tabla 1. Parámetros para la preparación de muestras AOF y AOX.

	AOF	AOCl, AOBr, AOI
pH	neutralizado	Acidificado a pH <2 con ácido nítrico
Buffer	0,5 mL 2 mol/L nitrato de sodio	0,5 mL 2 mol/L de nitrato de sodio, acidificado con ácido nítrico
Volumen de la muestra	100 mL	
	25 mL	
Solución de enjuague	0,01 mol/L de nitrato de sodio	0,01 mol/L de nitrato de sodio, acidificado con ácido nítrico
Columnas de absorcion	Dos tubos de carbón activado (desechables, de Analytik Jena)	
	402-880616	402-880610
Simulador de APU de caudal		3ml/min

Una vez finalizada la preparación semiautomática de la muestra, el contenido completo de las dos columnas de adsorción se traspasa a uno o dos botes de cerámica separados para el análisis CIC. La combustión se produce a temperaturas superiores a 950 °C en presencia de argón y oxígeno (**Figura 1**). Para la combustión pirohidrolítica, una corriente de agua es esencial ya que convierte los halógenos en sus formas hidrogenadas. El cloro, el bromo, el yodo y el flúor se volatilizan en el paso de combustión, se transportan a la solución absorbente (agua ultrapura) con una corriente de gas argón/oxígeno y son transferidos a la fase líquida (**Figura 1**). Los Dosinos garantizan un manejo de líquidos automatizado y

preciso, por ejemplo, la transferencia de la muestra acuosa al IC para su análisis, o la corriente de agua esencial para la combustión pirohidrolítica.

La separación por cromatografía iónica se logra en una columna Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 en combinación con A Supp 5 Guard/4.0. AOF (como F) eluye en menos de 7 minutos mientras que AOX (es decir, Br, Cl e I) eluye en menos de 25 minutos (**Figura 2**). Calibracion automatica del sistema con MiPT (Técnica de inyección de bucle parcial inteligente de Metrohm) se realiza utilizando estándares de aniones inorgánicos para fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro (soluciones estándar de 1 g/L, TraceCert® de Sigma-Aldrich).

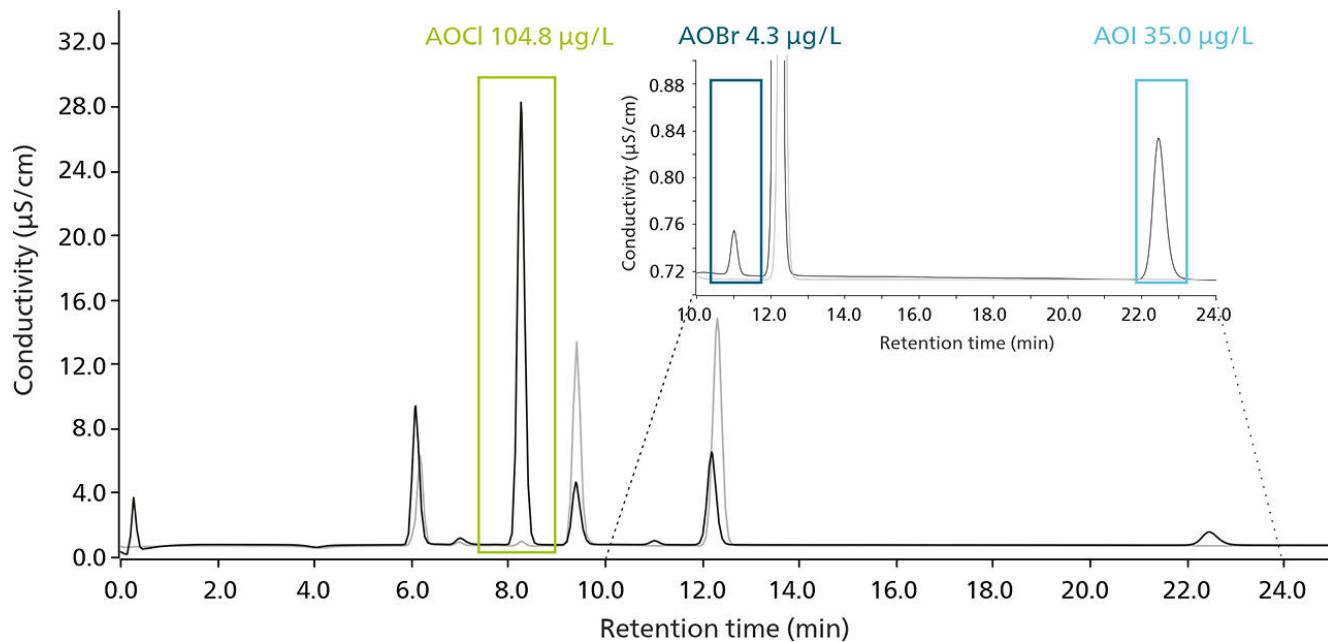


Figura 2. Superposición de chromatograma del blanco y una muestra de agua residual para la determinación de AOCl, AOBr y AOI medidos en la columna de absorción n.º 1. Para calcular la concentración de masa de las fracciones de AOX individuales, se realizó una corrección en blanco de acuerdo con la Ecuación 1. No se adsorbieron halógenos en la columna n.º 2, lo que revela la eficiencia de retención de AOX en la columna n.º 1.

La comprobación del rendimiento de las determinaciones de AOF y AOX y la serie estándares para la determinación de LOD (**Cuadro 2**) se lograron utilizando soluciones orgánicas estándar de referencia

con concentraciones variables (ácido 4-fluorobenzoico, ácido 4-clorobenzoico, ácido 4-bromobenzoico y ácido 4-yodobenzoico), tratadas de la misma manera que las muestras.

Dado que el procedimiento para la determinación de AOX y AOF es bastante complejo, los botes de muestra, el carbón (es decir, materiales libres de

fluoruro para AOF, **tablas 1**) y las medidas en blanco son esenciales para garantizar una baja línea de base y una corrección en blanco adecuada (**ecuacion 1**).

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

Equation 1.

$c(X_{ads})$	Concentración másica de halógenos unidos orgánicamente adsorbibles individuales (con X = Cl, Br, I y F) en µg/L
$c(X)$	Concentración de halógeno en la solución de absorción de la muestra en µg/L (con X = Cl, Br, I y F) en µg/L
V_{Abs}	Volumen final de la solución de absorcion en L
V_{Smpl}	Volumen de la muestra que se extrae para la adsorción; siempre 0,1 L
$c(X)_{BW}$	Concentración de halógeno en la solución de absorción del blanco en µg/L
V_{AbsBW}	Volumen final de la solución de absorcion del blanco en L
V_{SmplBW}	Volumen de la solución en blanco que se obtuvo para la adsorción; siempre 0,1 L

RESULTADOS

Las concentraciones individuales para AOCl, AOBr y AOI, así como para AOF de muestras neutralizadas se calculan de acuerdo con **ecuacion 1**. Un parámetro de suma para AOX (CIC-AOX_(Cl)) se calcula usando

ecuación 2. Sin embargo, debido a la novedad de este enfoque, CIC-AOX_(Cl) aún no ha reemplazado a AOX en las normativas de agua o aguas residuales.

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

Equation 2.

$c(CIC\text{-AOX}_{(Cl)})$	Concentración total de halógenos unidos orgánicamente adsorbibles en µg/L como concentración másica basada en cloruro
----------------------------	---

Los materiales y el análisis sensible de los halógenos con detección de conductividad suprimida dan como resultado valores de blanco bajos. Los valores de blanco solo fueron medibles para fluoruro y cloruro (**Tabla 2**). Se cumplen los requisitos de DIN 38409-59; de hecho, el procedimiento general aquí es aún más

sensible.

Durante el proceso de validación DIN, se analizaron varias muestras de agua de diferentes laboratorios utilizando configuraciones similares (informe de validación: wasserchemische-gesellschaft.de).

Tabla 2. Blanco, LOD (límite de detección para el procedimiento AOF/AOX completo) y alcance DIN para la determinación de halógenos unidos orgánicamente adsorbibles. Los LOD se determinan según DIN 32645. Para AOBr y AOI, los LOD se determinan utilizando la curva de calibración ya que no se encontraron valores en blanco. Para AOF y AOCl, se aplicó el método en blanco (DIN 32645).

	En blanco ($\mu\text{g/L}$)	LOD (DIN 32645) ($\mu\text{g/L}$)	Ámbito de aplicación DIN ($\mu\text{g/L}$)
AOF	1,1	0,38	≥ 2
AOCl	2,6	1,36	≥ 10
AOBr	0	0,24	≥ 1
AOI	0	0,47	≥ 1

Usando IC, ahora es posible no solo determinar el parámetro de suma CIC-AOX_(Cl), sino que también es posible medir las fracciones que contribuyen al

contenido de AOX (**Figura 2**, WP-081) y evaluar AOF (AN-CIC-033, WP-078).

CONCLUSION

En general, todo el procedimiento validado se beneficia de su manejo fácil, sencillo y estandarizado, la determinación precisa de los análisis, el cálculo automático de los resultados y una configuración de un solo fabricante que requiere poco mantenimiento. Una ventaja significativa de DIN 38409-59 es que permite la determinación de halógenos unidos orgánicamente adsorbibles como parámetros de suma individuales (es decir, AOCl, AOBr y AOI) y también proporciona un enfoque rápido para evaluar el contenido total de PFAS utilizando el enfoque validado para AOF. La automatización (p. ej., producción automatizada de eluyentes, MiPT, características inteligentes y lógicas de MagIC Net) mejora la repetibilidad, la precisión y la confiabilidad

de los resultados, ahorra un valioso tiempo de laboratorio para el manejo de líquidos, la preparación de eluyentes y estándar, y permite el análisis las 24 horas del día, los 7 días de la semana. algo de lo que todos los laboratorios, ya sean de investigación, de rutina o gubernamentales, pueden beneficiarse.

El mundo de los halógenos ligados orgánicamente es tan variado que estos parámetros de suma permiten conocer puntos relevantes, rutas de transporte, pero también regiones particularmente vulnerables de una manera muy simple, mientras que un análisis específico, si es que lo hace, puede resolver halógenos unidos orgánicamente de forma individual para posteriores investigaciones más profundas.

REFERENCIAS

1. Xu, R.; Xie, Y.; Tian, J.; et al. Halógenos orgánicos adsorbibles en ambientes de agua contaminada: una revisión de fuentes y tecnologías de eliminación. *Prod limpio J* **2021**, 283.
2. Müller, G. Sentido o no sentido del parámetro de suma de "halógenos orgánicos absorbibles" (AOX) y "halógenos orgánicos absorbidos" (AOX-S18) solubles en agua para la evaluación de organohalógenos en lodos y sedimentos. *quimiosfera* **2003**, 52 (2), 371–379.
3. dann, a. B.; Hontela, A. Triclosan: exposición ambiental, toxicidad y mecanismos de acción. *J Appl Toxicol* **2011**, 31 (4), 285–311.
4. Xie, Y.; Chen, L.; Liu, R. Estado de contaminacion por AOX y genotoxicidad de las aguas residuales farmacéuticas que contienen AOX. *J Medio Ambiente Sci* **2017**, 52, 170–177.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires

info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



Metrohm Combustion IC manual (cuarzo)

El paquete Metrohm Combustion IC manual (cuarzo) permite el análisis de halógenos y azufre en muestras combustibles de todo tipo por medio de la digestión de la combustión inline con posterior determinación por cromatografía iónica (Combustion IC). Incluye todos los componentes necesarios, como el Combustion Oven (TEI) de Trace Elemental Instruments (2.0136.0600), el tubo de combustión de cuarzo (6.07311.100), el 920 Absorber Module, el 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg y el software MagIC Net. Si es necesario, el paquete Metrohm Combustion IC puede complementarse con uno de los siguientes Autosampler: Solid Autosampler CIC (TEI), Liquid Autosampler CIC (TEI) o GLS Sampler CIC (TEI).



Metrosep A Supp 5 - 250/4,0

La columna de separación de alto rendimiento de Metrohm con números de platos extremadamente elevados para las separaciones más exigentes. La Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 permite resolver hasta los problemas de separación más complejos de modo sencillo y reproducible. La alta capacidad de la columna permite, por ejemplo, detectar 1 µg/L de bromato junto con 150 mg/L de cloruro sin preparación de la muestra. La gama de aplicaciones de esta columna va más allá de la detección de los aniones estándar. La Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 es la columna ideal cuando se trata de comprobar con fiabilidad altos estándares de pureza en la industria de semiconductores o en agua de alimentación de calderas en centrales eléctricas.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protege eficazmente las columnas CI de aniones Metrosep A Supp 5 y 7 contra contaminaciones de la muestra o del eluyente.

Contiene el mismo material de separación que la Metrosep A Supp 5, también es de poliéster-éter-cetona y se enrosca en la columna de separación correspondiente prácticamente sin volumen muerto ("On Column Guard System"). La columna de protección prolonga la vida útil de la columna analítica, prácticamente sin influir en su eficacia de separación cromatográfica. La A Supp 5 Guard/4,0 es muy recomendable por su precio económico y su fácil manejo.



Juego de accesorios CI: MiPT

Set de accesorios para el montaje de un Dosino para Partial Loop Injection.



858 Professional Sample Processor – Pump

El 858 Professional Sample Processor – Pump procesa muestras de 500 µL a 500 mL. La transferencia de muestras se realiza por medio de la bomba peristáltica de dos canales bidireccional integrada o con un 800 Dosino.