



Application Note AN-CIC-034

Analisi rapida di AOX nelle acque mediante CIC

Misurazione di AOCl, AOBr, AOI e AOF secondo DIN 38409-59

L'AOX (adsorbable organically bound halogens) è un parametro complesso che copre la somma dei composti organici alogenati adsorbibili su carbone attivo. Molti di questi organoalogeni e dei loro prodotti di degradazione presentano seri rischi per la salute umana e l'ambiente [1–4]. Il loro monitoraggio è essenziale per garantire un'adeguata qualità dell'acqua, per rintracciare le loro fonti o per studiare l'efficienza delle tecniche di rimozione di AOX nei processi di trattamento delle acque. Storicamente, l'AOX è stato determinato mediante titolazione microcoulometrica dopo adsorbimento di campioni di acqua su carbone attivo e successiva combustione (DIN EN ISO 9562 o EPA 1650) [1,2]. Per definizione in

base alla configurazione tecnica, l'AOX era composto da cloro adsorbibile legato organicamente (AOCl), bromo (AOBr) e iodio (AOI), ma non fluoro (AOF), come parametro somma e non sue singole frazioni. Il nuovo **DIN 38409-59** descrive una procedura convalidata di adsorbimento e analisi tramite **cromatografia ionica a combustione (CIC)** per determinare **AOCl, AOBr, AOI**, il parametro somma **CIC-AOX_(CIC)**, così come **AOF**, un parametro di monitoraggio per le sostanze alchiliche polifluorate (PFAS) attualmente di emergente preoccupazione globale. Questa Application Note spiega il metodo CIC utilizzato per soddisfare la norma DIN 38409-59 per l'analisi AOX e AOF.

ANALISI

Questa Application è focalizzata sull'approccio sperimentale dell'analisi AOX e AOF. Informazioni più dettagliate possono essere trovate nella relativa letteratura Metrohm ([WP-078](#), [WP-081](#), [AN-CIC-033](#)). Il set di dati di convalida completo della norma DIN 38409-59 è disponibile sulla pagina web della [Water Chemistry Society](#).

La procedura complessiva di preparazione del campione, ovvero la preconcentrazione e l'adsorbimento di alogeni legati organicamente, è simile a quella della norma DIN EN ISO 9562, poiché l'adsorbimento su carbone attivo è un punto chiave per entrambi i metodi (**Figura 1**). Mentre per l'AOF è

fondamentale che i campioni siano neutri per evitare l'assorbimento di fluoro inorganico nel carbone attivo, l'acidificazione del campione è obbligatoria per gli altri alogeni legati organicamente, in modo simile a DIN EN ISO 9562. Per la determinazione CIC-AOX_(Cl) (cioè, AOC_l, AOB_r e AOI), i campioni devono essere acidificati con acido nitrico a pH <2 prima della preconcentrazione (**Tabella 1**). La determinazione dell'AOF rientra ora nell'ambito della nuova DIN 38409-59, tuttavia la preparazione del campione per tali campioni richiede la neutralizzazione. Questo viene fatto aggiungendo nitrato di sodio ai campioni (**Tabella 1**).

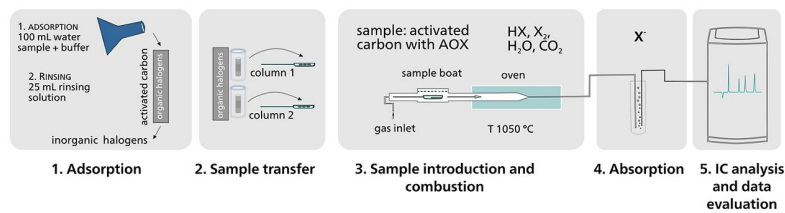


Figure 1. Schema della procedura per l'analisi AOX e AOF (WP-081). Il primo passaggio è l'adsorbimento eseguito con la sim APU (Analytik Jena) per l'adsorbimento semiautomatico e standardizzato di un massimo di sei campioni in parallelo. Dopo la seconda fase di trasferimento del campione nelle barcine di combustione, il campione viene bruciato automaticamente (fase 3, modulo di combustione di Analytik Jena costituito da un forno di combustione con Auto Boat Drive (ABD) e un autocampionatore (MMS 5000)). Nella quarta fase, gli alogeni volatilizzati vengono trasportati alla soluzione assorbente tramite flusso di gas (920 Absorber Module). L'ultimo passaggio (5) è l'analisi automatica di AOB_r, AOC_l e AOI, o di AOF con l'IC (930 Compact IC Flex) inclusa la valutazione dei dati. L'intero processo CIC è completamente automatizzato e controllato dal software MagIC Net di Metrohm.

L'adsorbimento degli alogeni legati organicamente viene gestito in modo semiautomatico utilizzando il sistema sim APU di Analytik Jena (**Figura 1**). Due colonne riempite di carbone attivo (almeno 50 mg in ciascuna colonna) sono collegate in serie e vengono

fatti passare 100 ml di campione. Gli alogeni legati organicamente si adsorbono al carbone attivo (usando colonne monouso dedicate per la determinazione di AOF e AOX, **Tabella 1**), mentre gli alogeni inorganici vengono risciacquati (**Figura 1**).

Tabella 1. Parametri per la preparazione del campione AOF e AOX.

	AOF	AOCl, AOBr, AOI
pH	Neutralizzato	Acidificato a pH <2 con acido nitrico
Respingente	0,5 ml 2 mol/l di nitrato di sodio	0,5 mL 2 mol/L di nitrato di sodio, acidificato con acido nitrico
Volume del campione		100 mL
Soluzione di risciacquo	0,01 mol/l di nitrato di sodio	25 mL 0,01 mol/L di nitrato di sodio, acidificato con acido nitrico
Colonne di assorbimento	Due tubi di carbone attivo (usa e getta, di Analytik Jena)	
	402-880,616	402-880,610
Portata APU sim		3 ml/min

Al termine della preparazione semiautomatica del campione, il contenuto completo delle due colonne di adsorbimento viene trasferito in una o due barchette ceramiche separate per l'analisi CIC. La combustione avviene a temperature superiori a 950 °C in presenza di argon e ossigeno (**Figura 1**). Per la combustione piroidrolitica, un flusso d'acqua è essenziale in quanto converte gli alogeni nelle loro forme idrogeniche. Cloro, bromo, iodio e fluoro vengono volatilizzati nella fase di combustione, trasportati nella soluzione assorbente (acqua ultrapura) con un flusso di gas argon/ossigeno e trasferiti nella fase liquida (**Figura 1**). Dosinos garantisce una gestione automatizzata precisa dei liquidi, ad esempio il trasferimento del

campione acquoso nell'IC per l'analisi o il flusso d'acqua essenziale per la combustione piroidrolitica.

La separazione cromatografica ionica si ottiene su una colonna Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 in combinazione con A Supp 5 Guard/4.0. AOF (come F) eluisce in meno di 7 minuti mentre AOX (cioè Br, Cl e I) eluisce in meno di 25 minuti (**figura 2**). La calibrazione automatica del sistema con MiPT (Metrohm intelligent Partial-Loop Injection Technique) viene eseguita utilizzando standard di anioni inorganici per fluoruro, cloruro, bromuro e ioduro (soluzioni standard da 1 g/L, TraceCert® di Sigma-Aldrich).

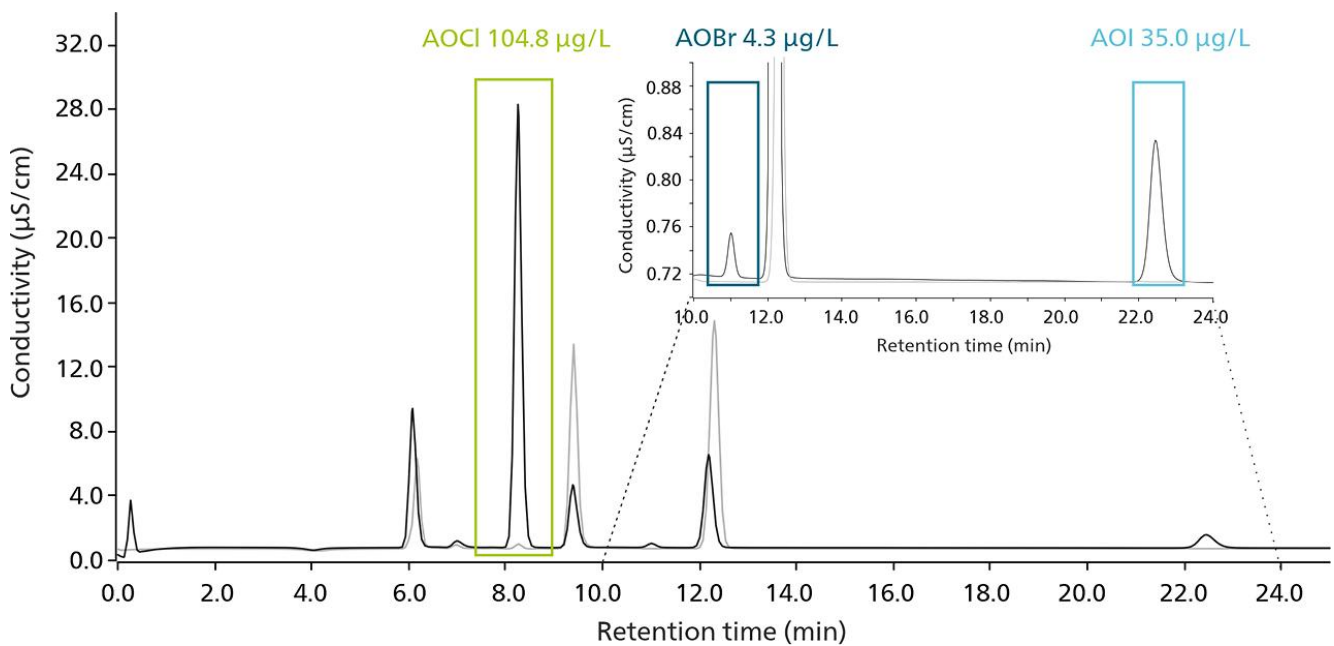


Figure 2. Sovrapposizione del cromatogramma del bianco e di un campione di acque reflue per la determinazione di AOCl, AOBr e AOI misurati dalla colonna di assorbimento n. 1. Per calcolare la concentrazione di massa delle singole frazioni AOX, è stata eseguita la correzione del bianco secondo l'equazione 1. Non sono stati adsorbiti alogeni sulla colonna n. 2, rivelando l'efficienza di ritenzione per AOX sulla colonna n. 1.

I controlli delle prestazioni delle determinazioni di AOF e AOX e della serie standard per la determinazione del LOD (Tabella 2) sono realizzati utilizzando soluzioni organiche standard di riferimento a concentrazioni variabili (acido 4-fluorobenzoico, acido 4-clorobenzoico, acido 4-bromobenzoico e acido 4-iodobenzoico), trattate allo stesso modo dei campioni.

Dato che la procedura per la determinazione di AOX e AOF è piuttosto complessa, per garantire uno sfondo basso e un'adeguata correzione del bianco sono essenziali misure di campioni e carboni (es. materiali privi di fluoro per AOF, Tabella 1) e del bianco per garantire uno sfondo basso e un'adeguata correzione del bianco (Equazione 1).

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

Equation 1.

$c(X_{ads})$ Concentrazione di massa dei singoli alogeni adsorbibili legati organicamente (con X = Cl, Br, I e F) in µg/L

$c(X^-)$ Concentrazione di alogeno nella soluzione di assorbimento del campione in µg/L (con X = Cl, Br, I e F) in µg/L

V_{Abs} Volume finale della soluzione di assorbimento in L

V_{Smpl}	Volume del campione utilizzato per l'adsorbimento; sempre 0,1 l
$c(X)_{\text{BW}}$	Concentrazione di alogeno nella soluzione di assorbimento del bianco in $\mu\text{g/L}$
V_{AbsBW}	Volume finale della soluzione di assorbimento del bianco in L
V_{SmplB} W	Volume della soluzione in bianco che è stata utilizzata per l'adsorbimento; sempre 0,1 l

RISULTATI

Le singole concentrazioni per AOCl, AOBr e AOI, nonché per AOF da campioni neutralizzati sono calcolate in base all'**Equazione 1**. Un parametro somma per AOX (CIC-AOX_(Cl)) viene calcolato

utilizzando l'**Equazione 2**. Tuttavia, a causa della novità di questo approccio convalidato, CIC-AOX_(Cl) non ha ancora sostituito l'AOX nelle normative sull'acqua o sulle acque reflue.

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

Equation 2.

$c(\text{CIC-AOX}_{(\text{Cl})})$	Somma della concentrazione di alogeni adsorbibili legati organicamente in $\mu\text{g/L}$ come concentrazione di massa basata sul cloruro
-----------------------------------	---

I materiali dedicati e l'analisi sensibile degli alogeni con rilevamento della conducibilità soppressa determinano bassi valori del bianco. I valori in bianco erano misurabili solo per fluoruro e cloruro (**Tabella 2**). I requisiti per la DIN 38409-59 sono soddisfatti, infatti, la procedura complessiva in questo caso è ancora più

delicata.

Durante il processo di convalida DIN, diversi campioni di acqua sono stati analizzati da diversi laboratori utilizzando configurazioni simili (rapporto di convalida: wasserchemische-gesellschaft.de).

Tabella 2. Bianco, LOD (limite di rilevamento per la procedura AOF/AOX completa) e ambito DIN per la determinazione degli alogeni adsorbibili legati organicamente. I LOD sono determinati secondo DIN 32645. Per AOBr e AOI, i LOD sono determinati utilizzando la curva di calibrazione poiché non sono stati trovati valori del bianco. Per AOF e AOCl è stato applicato il metodo in bianco (DIN 32645).

	Bianco (µg/L)	LOD (DIN 32645) (µg/L)	Ambito di applicazione 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

Utilizzando IC, è ora possibile non solo determinare il parametro somma CIC-AOX_(Cl), ma anche per misurare le frazioni che contribuiscono al contenuto

di AOX (**figura 2**, WP-081) e per valutare l'AOF (AN-CIC-033, WP-078).

CONCLUSIONE

Nel complesso, l'intera procedura convalidata trae vantaggio dalla sua gestione semplice, diretta e standardizzata, dalla determinazione precisa degli analiti, dal calcolo automatico dei risultati e da una configurazione monoprodotto a bassa manutenzione.

Un vantaggio significativo della norma DIN 38409-59 è che consente la determinazione di alogeni adsorbibili legati organicamente come parametri di somma individuali (ad esempio, AOCl, AOBr e AOI) e fornisce anche un approccio rapido per valutare il contenuto totale di PFAS utilizzando l'approccio convalidato per AOF. L'automazione (ad es. produzione automatizzata di eluenti, MiPT, funzioni logiche e intelligenti di MagIC Net) migliora la

ripetibilità, l'accuratezza e l'affidabilità dei risultati, fa risparmiare tempo prezioso in laboratorio per la manipolazione dei liquidi, la preparazione degli standard e degli eluenti e consente analisi 24 ore su 24, 7 giorni su 7 – da cui ogni laboratorio, di ricerca, di routine o di laboratorio, può trarre profitto.

Il mondo degli alogeni legati organicamente è così vario che questi parametri di somma consentono di ottenere informazioni su punti caldi, percorsi di trasporto, ma anche regioni particolarmente vulnerabili in un modo molto semplice, mentre analisi mirate complesse, se non del tutto, possono risolvere i singoli alogeni organicamente legati per approfondire indagini in seguito.

RIFERIMENTI

1. Xu, R.; Xie, Y.; Tian, J.; et al. Alogeni organici adsorbibili nell'ambiente idrico contaminato: una rassegna delle fonti e delle tecnologie di rimozione. *J Clean Prod* **2021**, 283.
2. Muller, G. Parametro Senso o Non Senso del Parametro Somma per "Alogeni Organici Adsorbibili" (AOX) e "Alogeni Organici Assorbiti" (AOX-S18) solubili in acqua per la valutazione degli organoalogeni in fanghi e sedimenti. *Chemosfera* **2003**, 52 (2), 371–379.
3. Dann, A. B.; Hontela, A. Triclosan: esposizione ambientale, tossicità e meccanismi d'azione. *J Appl Tossico* **2011**, 31 (4), 285–311.
4. Xie, Y.; Chen, L.; Liu, R. Stato di contaminazione da AOX e genotossicità delle acque reflue farmaceutiche contenenti AOX. *J Environ Sci* **2017**, 52, 170–177.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Metrohm Combustion IC manuale - Quarzo

Il pacchetto Metrohm Combustion IC manuale - Quarzo consente l'analisi di alogeni e zolfo in campioni combustibili di ogni genere grazie alla digestione per combustione in linea (piroidrolisi) con successiva determinazione mediante cromatografia ionica (Combustion IC). Comprende tutti i componenti necessari, come il Combustion Oven (TEI) di Trace Elemental Instruments (2.0136.0600), il tubo di combustione in quarzo (6.07311.100), il 920 Absorber Module, il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg e il software MagIC Net. All'occorrenza, il pacchetto Metrohm Combustion IC può essere completato con uno dei seguenti autocampionatori: Autosampler CIC (TEI), Liquid Autosampler CIC (TEI) o GLS Sampler CIC (TEI).



Metrosep A Supp 5 - 250/4,0

La colonna di separazione ad alte prestazioni della Metrohm con un altissimo numero di piatti teorici per le più esigenti richieste di separazione. Con la Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 possono essere risolti in modo facile e riproducibile anche complessi problemi di separazione. L'elevata capacità della colonna permette, per esempio, il rilevamento di 1 µg/L di bromato in presenza di 150 mg/L di cloruro senza alcuna preparazione del campione. Il campo di applicazione di questa colonna supera di gran lunga l'individuazione degli anioni standard. La A Supp 5 - 250/4,0 è la colonna per eccellenza quando si tratta di verificare in modo affidabile il rispetto degli standard di elevata purezza nel settore dei semiconduttori o dell'acqua di alimentazione nelle centrali elettriche.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protegge efficacemente la colonna anionica IC Metrosep A Supp 5 e 7 da contaminanti presenti nel campione o nell'eluente.

Contiene lo stesso materiale di separazione della colonna Metrosep A Supp 5, è anche questa in PEEK e viene montata direttamente sulla colonna di separazione per ridurre al minimo il volume morto ("On Column Guard System"). La precolonna estende la durata della colonna analitica e non ha praticamente alcun effetto sulle sue prestazioni di separazione cromatografica. Il prezzo accessibile e la facilità d'uso rendono vivamente raccomandato l'uso della A Supp 5 Guard/4,0.



Equipaggiamento IC: MiPT

Kit di accessori per il montaggio di un Dosino per l'iniezione a loop parziale.



858 Professional Sample Processor – Pump

L'858 Professional Sample Processor – Pump per il trattamento di campioni con volumi compresi tra 500 μL e 500 mL. Il trasferimento del campione avviene o attraverso la pompa peristaltica bidirezionale a doppio canale integrata o tramite un 800 Dosino.