



Application Note AN-CIC-034

燃焼イオンクロマトグラフィによる 水中の AOX の高速分析

Measurement of AOCl, AOBr, AOI, and AOF according to
DIN 38409-59

AOX (吸着性有機結合ハロゲン) は、活性炭に吸着可能なハロゲン化有機化合物の総和をカバーする複雑な指標です。これらの有機ハロゲンとその分解生成物の多くは、人間の健康と環境に深刻なリスクをもたらします [1-4]。それらをモニタリングすることは、適切な水質を守り、それらの発生源を追跡するため、水処理プロセスでのAOX除去効率を調べるために不可欠です。歴史的にAOX は、水サンプルを活性炭に吸着後、燃焼行程(DIN EN ISO 9562またはEPA 1650)を介して微量電量滴定によって測定していました [1,2]。AOXは技術的な設定に基づいて定義されており、AOX は、吸着性有機結合塩素

(AOCl)、臭素 (AOBr)、ヨウ素 (AOI) の総和であり、フッ素 (AOF) ではないと定義されていました。新しいDIN 38409-59は、AOCl、AOBr、AOI、総和指標CIC-AOX(Cl)、および現在の世界的な関心が高まっているパー・ホリフルオロアルキル物質 (PFASs)のモニタリング指標であるAOFを測定するために、吸着前処理と燃焼イオンクロマトグラフィ (CIC)による分析を定義した方法を記載しています。この技術資料では、DIN 38409-59に準拠したAOXとAOF分析の燃焼イオンクロマトグラフィシステムについて説明します。

実験

このアプリケーションは、AOX および AOF 分析の実験的アプローチに焦点を当てています。より詳細な情報はメトロームの文献 (WP-078、[WP-081](#)、[AN-CIC-033](#))に記載されています。DIN 38409-59 の完全な検証データセットは、[Water Chemistry Society](#) のウェブページをご覧ください。

活性炭への吸着は両方の手法の重要なポイントであるため、全体的なサンプル前処理工程、つまり、有機結合ハロゲンの予備濃縮と吸着は、DIN EN ISO 9562 の手順に似ています (図1)。AOF の場合、活性炭への無機フッ素の吸着を避けるためにサンプル

が中性であることが重要ですか、DIN EN ISO 9562 と同様に、他の有機結合ハロゲンについてはサンプルの酸性化が必須です。CIC-AOX用_(Cl) 定量 (AOCl、AOBr、AOI) を行うには、前濃縮の前にサンプルを硝酸で pH < 2 に酸性化する必要があります (表1)。AOF の測定は現在、新しい DIN 38409-59 の範囲内にありますか、そのようなサンプルのサンプル前処理には中和が必要ですか。これは、サンプルに硝酸ナトリウムを追加することによって行われます (表1)。

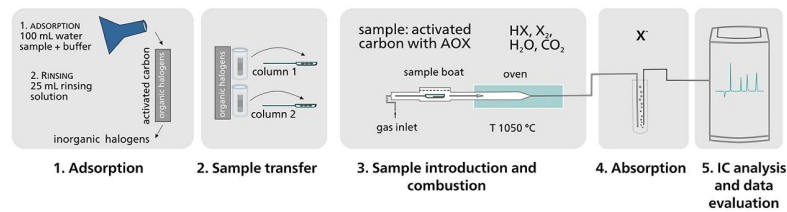


Figure 1. AOX および AOF 分析の手順の概略図 (WP-081)。最初のステップは、APU sim (Analytik Jena) を使用して実行される吸着で、最大 6 つのサンプルを並行して半自動化および標準化された吸着を行います。燃焼ポートへのサンプル移送の 2 番目のステップの後、サンプルは自動的に燃焼されます (ステップ 3、Auto Boat Drive (ABD) およびオートサンプラー (MMS 5000) を備えた燃焼オープンで構成される Analytik Jena の燃焼モジュール)。4 番目のステップでは、揮発したハロゲンがガス流 (920 吸収モジュール) を介して吸収溶液に輸送されます。最後のステップ (5) は、データ評価を含む IC (930 Compact IC Flex) による AOBr、AOCl、および AOI、または AOF の自動分析です。完全な CIC プロセスは、メトロームの MagIC Net ソフトウェアによって完全に自動化および制御されます。

有機的に結合したハロゲンの吸着は、Analytik Jena の APU sim システムを使用して半自動で処理されます (図1)。活性炭 (各カラムに少なくとも 50 mg) を充填した 2 つのカラムを直列に接続し、100 mL の

サンプルを通過させます。有機的に結合したハロゲンは活性炭に吸着します (AOF および AOX 測定専用の使い捨てカラムを使用して、表1)、無機ハロゲンは洗い流されます (図1)。

表1。 AOF および AOX サンプル準備のハラメーター。

	AOF	AOCl、AOBr、AOI
pH	中和化	硝酸でpH <2に酸性化
ハッファ	2mol/L硝酸ナトリウム 0.5mL	0.5 mL 2 mol/L 硝酸ナトリウム、硝酸酸性
サンプル量		100 mL
リンス液		25 mL
	0.01mol/L硝酸ナトリウム	0.01 mol/L 硝酸ナトリウム、硝酸酸性
吸収塔	2本の活性炭チューブ (使い捨て、Analytik Jena 製)	
	402-880.616	402-880.610
流量 APU シミュレーション		3mL/分

半自動のサンプル前処理が終了すると、2つの吸着カラムの内容物全体が、CIC分析用に1つまたは2つの別々のセラミックホートに移されます。燃焼は、アルコンと酸素の存在下で950°Cを超える温度で発生します(図1)。熱加水分解燃焼では、ハロケンを水素形態に変換するため、水流が不可欠です。塩素、臭素、ヨウ素、フッ素は燃焼工程で揮発し、アルコン・酸素カス流で吸収液(超純水)に移されることにより液相に移行(図1)にします(図1)。電動ヒュレットトシーノ(Dosinos)は、正確な自動化された液体処理を保証します。たとえば、水性サンプルを分析用のイオンクロマトグラフに転送したり、熱

分解燃焼に不可欠な水流を処理したりします。イオンクロマトグラフィによる分析は、A Supp 5 Guard/4.0と組み合わせたMetrosep A Supp 5-250/4.0カラムで行われます。AOF(Fとして)は7分未満で溶出し、AOX(すなわち、Br、Cl、およびI)は25分未満で溶出します(図2)。自動システム校正 MiPT (メトローム インテリシエント ハーシャルルーフ注入法)は、を使用して自動システムのキャリブレーションを行い、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素(Sigma-AldrichからのTraceCert® 1 g / Lの標準溶液)の無機アニオン標準に対して行いました。

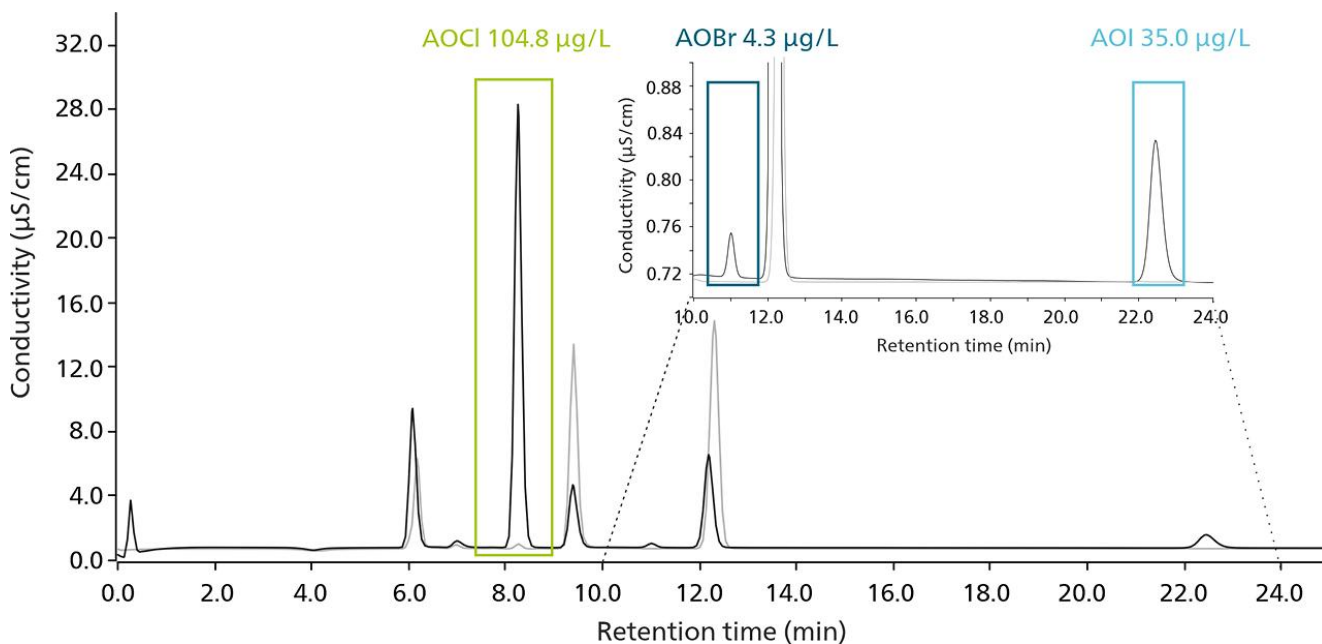


Figure 2. 吸収カラム #1 から測定された AOCl、AOBr、および AOI を測定するための、ブランクと廃水サンプルのクロマトグラムのオーバーレイ。個々の AOX 画分の質量濃度を計算するために、式 1 に従ってブランク補正を行いました。カラム #2 ではハロゲンは吸着されず、カラム #1 での AOX の保持効率が明らかになりました。

AOF、AOX 判定、LOD 判定標準シリーズの性能確認 (表 2) は、さまざまな濃度の有機参照標準溶液 (4-フルオロ安息香酸、4-クロロ安息香酸、4-フロモ安息香酸、および 4-ヨート安息香酸) を使用して達成され、サンプルと同じ方法で処理されます。

AOX と AOF の測定手順はかなり複雑であるため、専用のサンプル ホートと木炭 (つまり、AOF 用のフッ化物を含まない材料、表 1) およびフランク測定は、低いバックグラウンドと適切なフランク補正を保証するために不可欠です (式 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.

$c(X_{ads})$	個々の吸着性有機結合ハロゲン (X = Cl、Br、I、および F) の質量濃度 (µg/L)
$c(X^-)$	サンプルの吸収溶液中のハロゲン濃度 (µg/L) (X = Cl、Br、I、および F) (µg/L)
VAbs	L の吸収液の最終巻
VSmpl	吸着に使用されたサンプルの量。常に 0.1L
$c(X_{BW}^-)$	フランクの吸収液中のハロゲン濃度 (µg/L)

V_{AbsBW} フランクの吸収液の最終体積 (L)

V_{SmpLBW} 吸着に使用したフランク溶液の量。常に0.1L

結果

AOCl、AOBr、および AOI、ならびに中和されたサンプルからの AOF の個々の濃度は、以下に従って計算されます。式 1. AOX の合計ハラメーター ($CIC-AOX_{(Cl)}$) を使用して計算されます。式 2. たた

し、この検証済みのアプローチの新規性により、 $CIC-AOX_{(Cl)}$ 水または廃水の規制で AOX をまた置き換えていません。

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

Equation 2.

$c(CIC-AOX_{(Cl)})$ 吸着性有機結合ハロケンの総濃度 (塩化物に基づく質量濃度として $\mu g/L$)

専用の材料と、抑制された導電率検出によるハロケンの高感度分析により、低いフランク値が得られます。空白の値は、フッ化物と塩化物についてのみ測定可能とした (表 2)。DIN 38409-59 の要件は満たされています。実際、ここでの全体的な手順はさら

に慎重です。

DIN 検証プロセス中に、同様の設定を使用して、さまざまな研究所からのいくつかの水サンプルが分析されました (検証レポート: wasserchemische-gesellschaft.de)。

表 2. フランク、LOD (完全な AOF/AOX 手順の検出限界)、吸着性有機結合ハロケンの測定のための DIN スコープ。LOD は DIN 32645 に従って決定されます。AOBr と AOI については、フランク値が見つからなかったため、LOD は検量線を使用して決定されます。AOF と AOCl については、フランク法を適用しました (DIN 32645)。

	フランク ($\mu g/L$)	LOD (DIN 32645) ($\mu g/L$)	DIN適用範囲 ($\mu g/L$)
AOF	1.1	0.38	2
AOCl	2.6	1.36	10
AOBr	0	0.24	1
AOI	0	0.47	1

IC を使用すると、合計ハラメーター $CIC-AOX$ を決定するだけでなく、 (Cl) だけでなく、AOX コンテン

ツに寄与する割合を測定する (図 2、WP-081) および AOF の評価 (AN-CIC-033、WP-078)。

結論

実験工程は、全体として簡単で分かりやすく標準化されており、分析物の正確な測定、結果の自動計算、メーカー1社によるシンプルなシステム構成による少ないメンテナンスとなっています。

DIN 38409-59 の重要な利点は、吸着可能な有機結合ハロケンを個々の総和ハラメーター（つまり、AOCl、AOBr、AOI）として測定できることと、AOF の検証済みアプローチを使用して総 PFAS 含有量を評価するための迅速な実験が行えることです。自動化（自動溶離液生成、MiPT、MagIC Netソフトウェアなど）により、結果の再現性、精度、信頼性

が向上し、液体試料の取り扱い、標準液、溶離液準備にかかる時間が節約され、24 時間年中無休の分析が可能になるため、研究やルーチンワーク、モニタリングなどを行っている実験室では有益です。有機結合したハロケンの世界は非常に多様であるため、これらの総和ハラメーターにより、ホットスポット、輸送経路だけでなく、特に脆弱な領域についても非常に簡単な方法で把握できます。一方で、複雑なターゲット分析を行うと、個々の有機結合ハロケンを詳しく調査できます。

参考文献

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 Organohalogenes 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. *J環境科学* **2017年**, 52, 170–177.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



Metrohm Combustion IC -

Metrohm Combustion IC マニュアル - 石英のハッチケースは、インライン燃焼消化 (熱加水分解) により、またその後イオンクロマトグラフ測定 (Combustion IC) を行うことによって、あらゆる種類の可燃性サンプル中のハロゲンおよび硫黄の分析を可能にします。これは、Trace Elemental Instruments 社の Combustion Oven (TEI) (2.0136.0600)、石英燃焼チューブ (6.07311.100)、920 Absorber Module、930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg、MagIC Net ソフトウェアなどといった、必要とされるあらゆるコンポーネントを包括しています。Metrohm Combustion IC ハッチケースは需要に応じて以下のオートサンプラーによって補完することかできます: Solid Autosampler CIC (TEI)、Liquid Autosampler CIC (TEI) または GLS Sampler CIC (TEI)。



Metrosep A Supp 5 - 250/4.0

困難な分離作業のための理論段数の極端に高い、メトローム社が開発した高性能分離カラム。複雑な分離問題も、Metrosep A Supp 5 - 250/4.0によって容易かつ再現可能に解決できます。カラムの容量が高いので、例えば、サンプル前処理なしの、150 mg/Lの塩化物、並びに1 $\mu\text{g/L}$ の臭素酸塩の証明も可能です。このカラムの適用範囲は、標準陰イオンの証明にととまりません。Metrosep A Supp 5 - 250/4.0は、半導体産業や発電所のホイラー給水における高い純度基準の確実な検査が重要な場合に選択されるカラムです。



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

Metrosep A Supp 5 Guard/4.0は、IC陰イオンカラムMetrosep A Supp 5 および 7をサンプルや溶離液による汚れからしっかりと守ります。

これはMetrosep A Supp 5と同じ分離材料を有し、また同様にPEEK製であり、それぞれの分離カラムにほぼテットボリュームなしで直接取り付けることが出来ます（「On Column Guard System」）。カートカラムは、クロマトグラフィーにおける分離性能に影響を与えることなく、分析用カラムの寿命を延ばします。安価で取扱いが容易であるため、A Supp 5 Guard/4.0の使用が大変推奨されています。



IC: MiPT

ハーシャルルーフィンセクションのトシーノ設置のための付属品セット。



858 Professional Sample Processor – Pump

858 プロフェッショナルサンプルプロセッサ - ホンプは、500 μ Lから500 mLまでのサンプルを処理します。サンプルは内蔵式双方向性の2チャンネルのヘリスタリックホンプまたは800 トシーノ電動ヒュレットによって転送されます。