



AOX



Die Bestimmung des AOCl, AOBr, AOI
und AOF mit Combustion IC



Carolin Kraus, Karl-Heinz Bauer, Oliver Huschens
Hessenwasser GmbH & CO.KG, Zentrallabor, Darmstadt

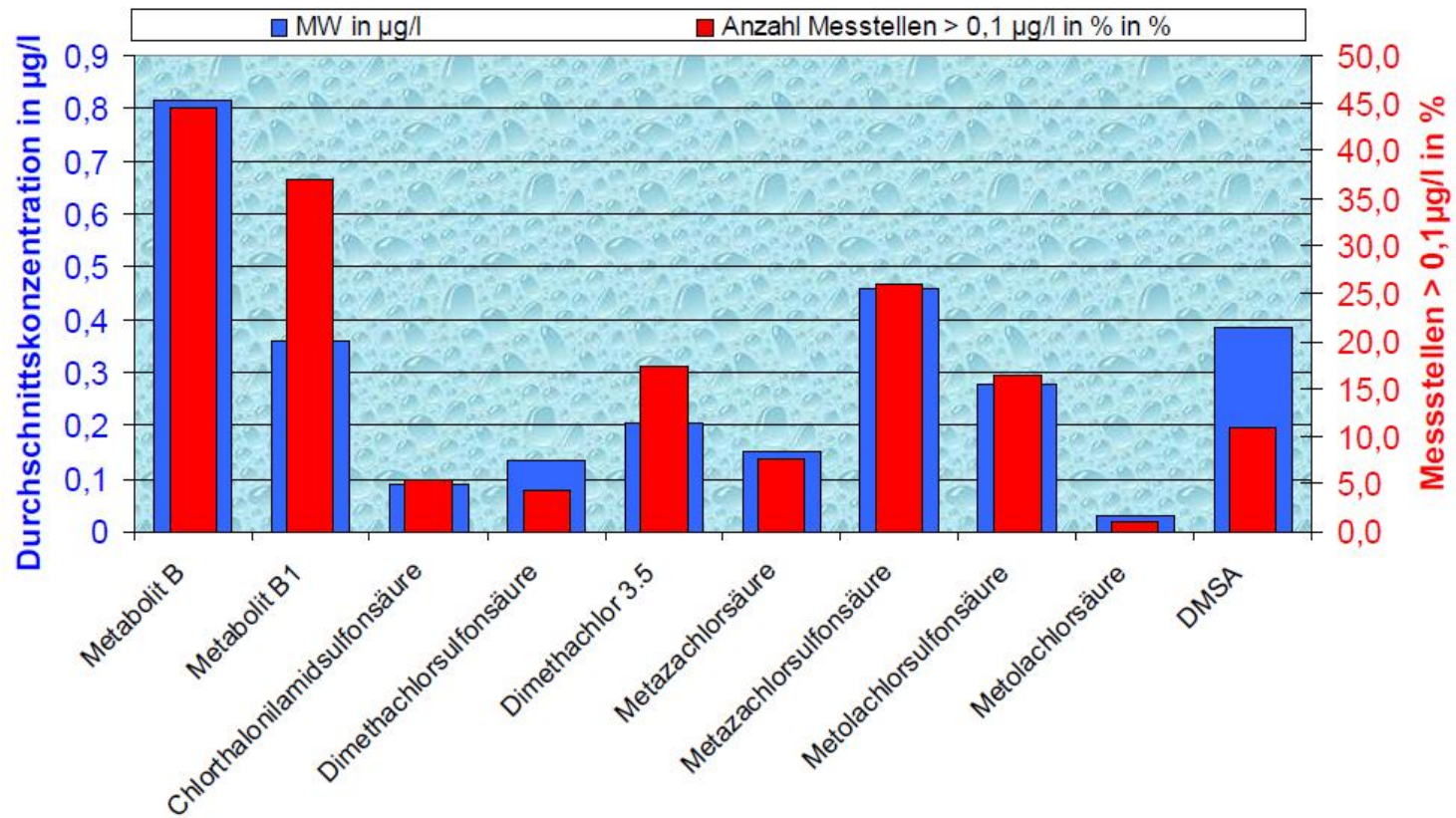
AOX und AOX-Bestimmung

- AOX: Summenparameter für organische gebundene Halogene
- Der Schwerpunkt lag bei der Einführung des AOX auf chlorierte organische Verbindungen (unpolar, persistent).
- Prinzip
 - Anreicherung der halogenierten Verbindungen an Aktivkohle (Säulen- oder Schüttelmethode), Verbrennung der A-Kohle im Sauerstoffstrom, Bildung von Halogenwasserstoffsäuren, coulometrische Bestimmung der Halogene.
- Mit dem AOX werden organische Chlor-, Brom- und Iod-Verbindungen als Summe erfasst, nicht jedoch organisch gebundenes Fluor.
- Durch Verwendung der Ionenchromatographie als Detektionsmethode ist es möglich die ehemals organisch gebundenen Halogene Chlor, Brom und Iod (als Chlorid, Bromid, Iodid) getrennt zu bestimmen und ehemals organisch gebundenes Fluor (als Fluorid) simultan mit zu erfassen.

Combustion - IC, Verbrennung mit nachgeschalteter Ionenchromatographie

Halogenierte organische Spurenstoffe

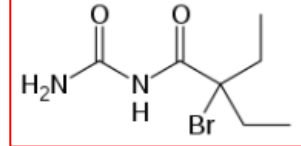
- Pflanzenschutzmittel und Metabolite Weitere??



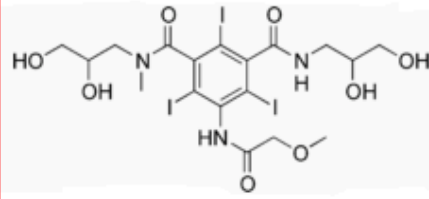
Pflanzenschutzmittel-Metaboliten
Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt
 Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), 2008

Pharmaka

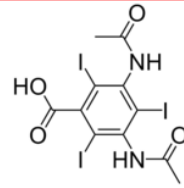
Adalin, Schlafmittel



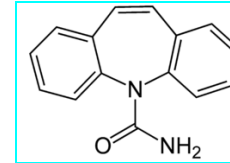
7



1



2



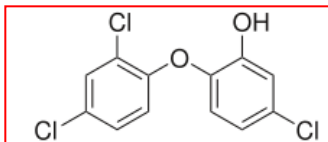
3

Compound	Application	Summenformel	MW	pK _{ow}
1 Iopromid (IOPr)	Nichtionisches Röntgenkontrastmittel	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₈	791	-2.3
2 Diatrizoat (DTZ)	Nichtionisches Röntgenkontrastmittel	C ₁₁ H ₉ I ₃ N ₂ O ₄	614	1.0
Carbamazepin (CBZ)	Antiepileptika	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236	2.4
4 Triclosan	Biozid	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	290	5.2
Tramadol	Opioid	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	263	8.3
Metoprolol	Betablocker	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	268	9.7

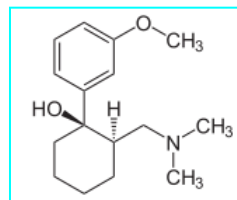
1

2

4

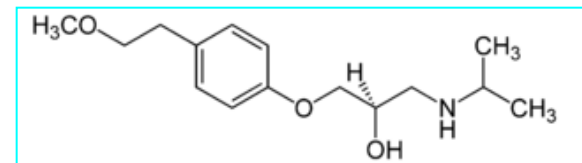


4

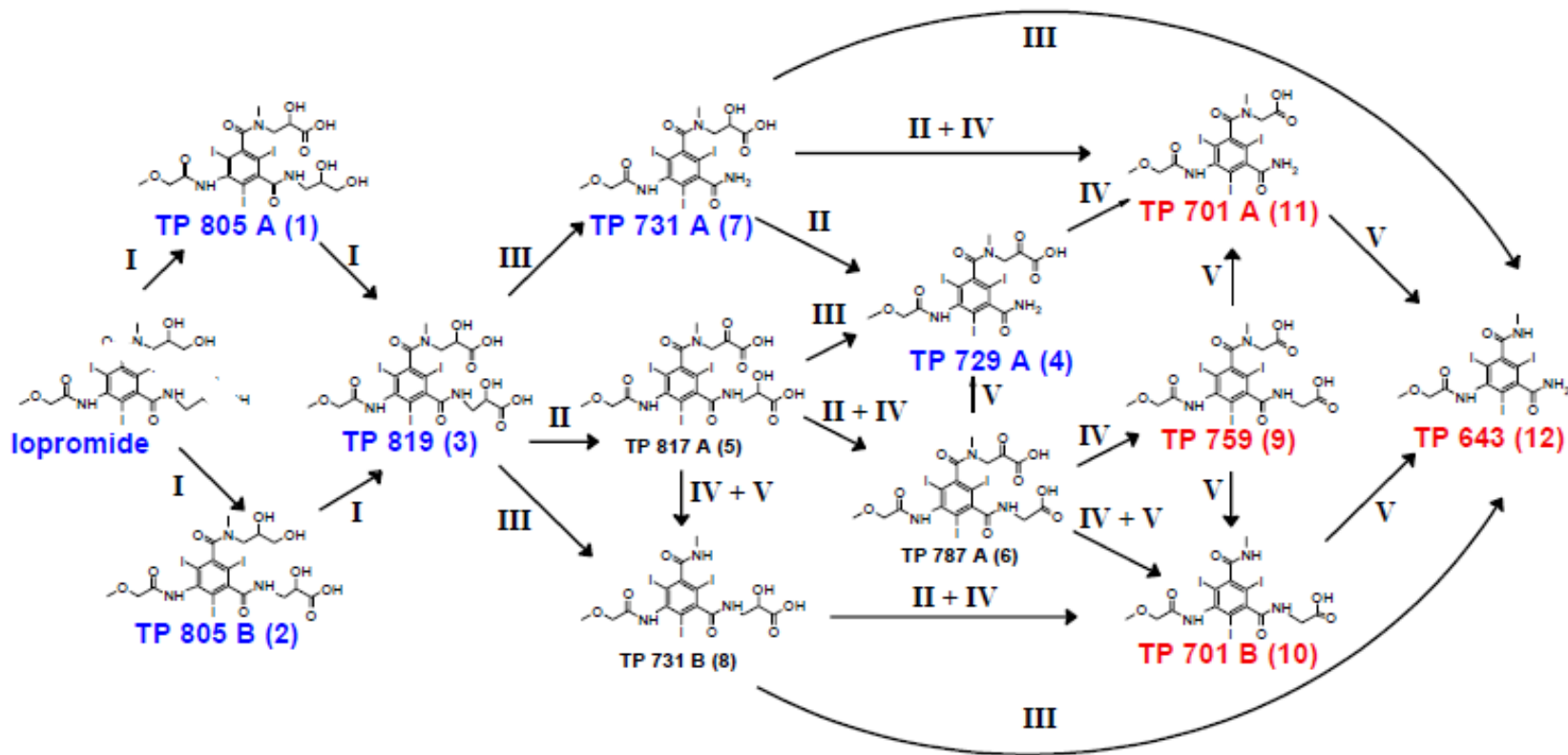


5

6



Transformationsprodukte von Iopromid

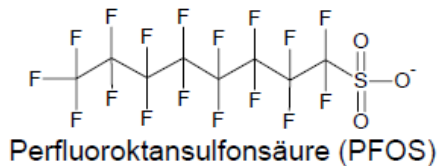
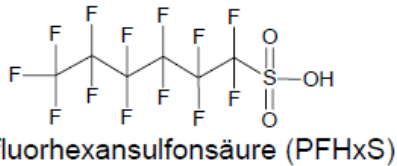
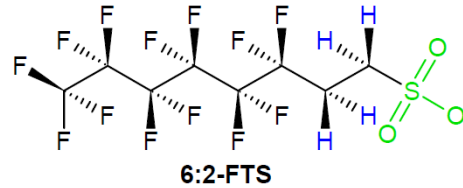
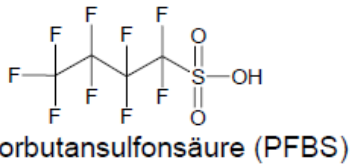
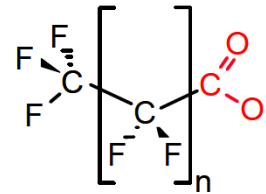
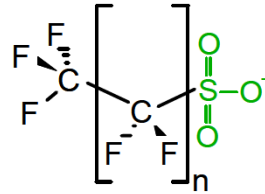
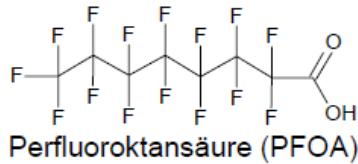


Thomas Ternes, BfG Koblenz:

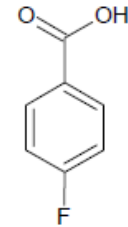
- Die Zahl der zu messenden Substanzen steigt sehr stark an.
- Daher ist eine Methode zur Summenbestimmung notwendig!

Fluororganische Verbindungen

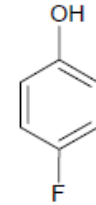
- Strukturen ausgewählter perfluorierter Verbindungen (PFC)



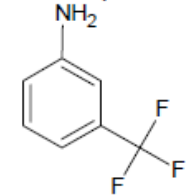
Aromatische Fluorverbindungen



4-Fluorbenzoesäure



4-Fluorphenol

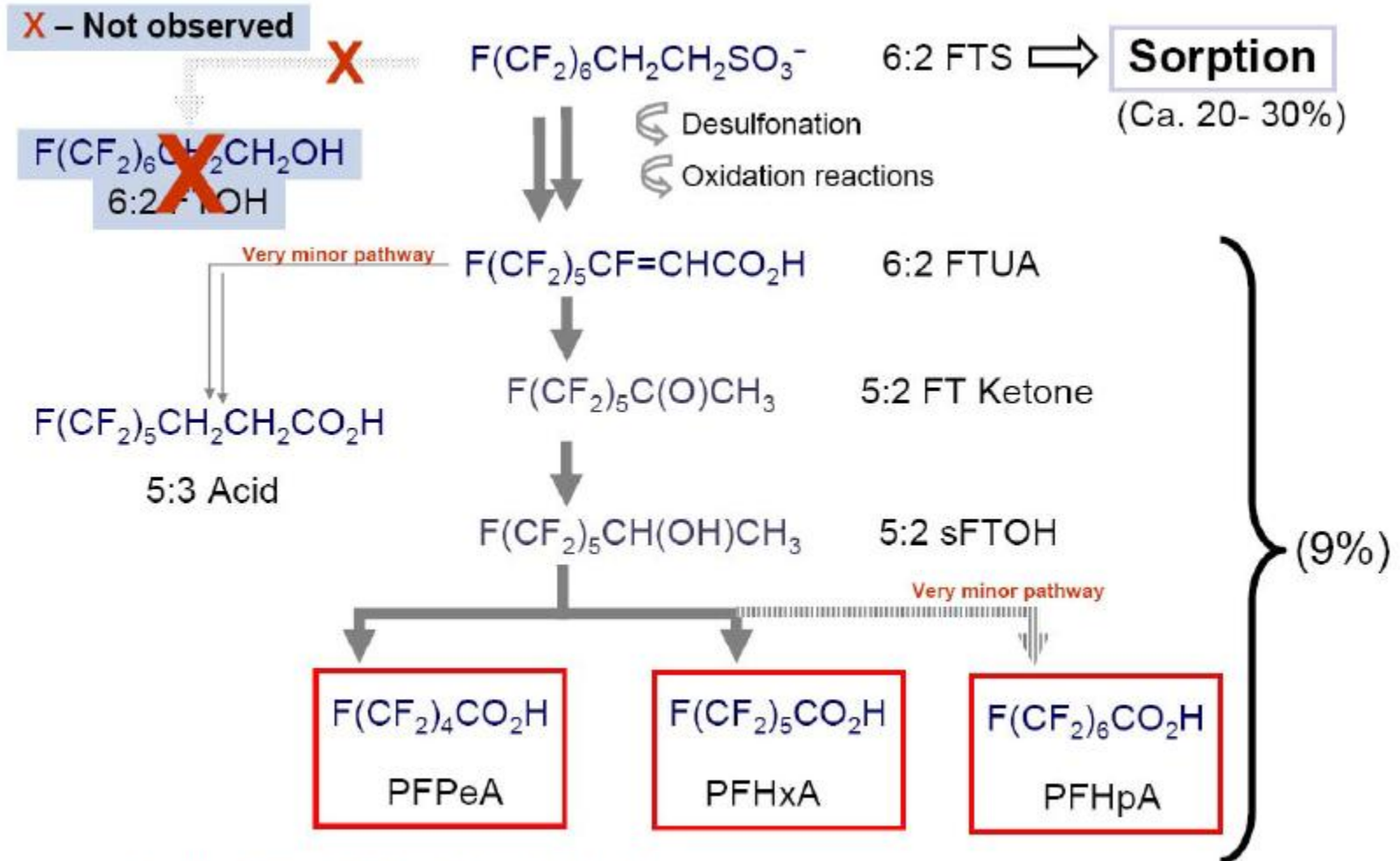


3-Aminobenzotrifluorid

PFC - Einzelstoffanalytik am LHL: Thorsten Stahl

Abbauprodukte

- Biologischer Abbau von 6:2 FTS in Belebtschlamm



Quelle: Dr. Robert Buck, Du Pont

AOCl, AOB_r, AOI

Fresenius J Anal Chem (2000) 366 : 89–94

CIC Beginn:

- **J. Oleksy-Frenzel · S. Wischnack · M. Jekel**
 - Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOB_r and AOI in water
 - ◆ Technical University of Berlin, Dept. of Water Quality Control

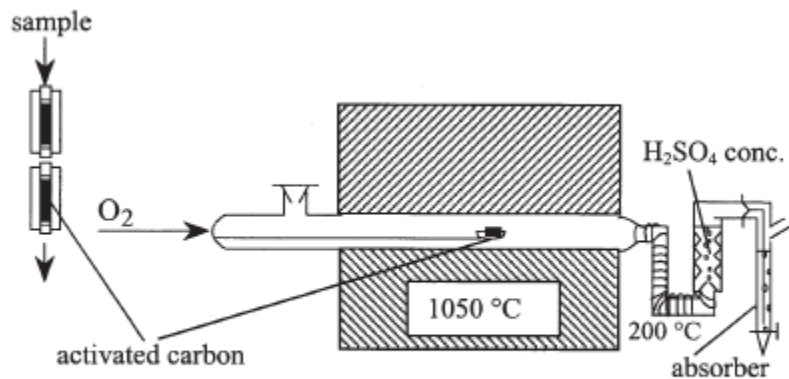


Fig. 1 Schematic diagram of the enrichment and pyrolysis system

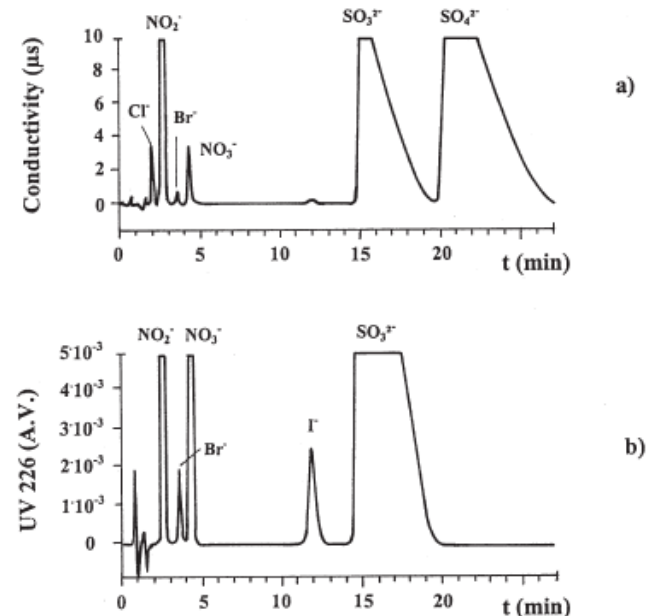
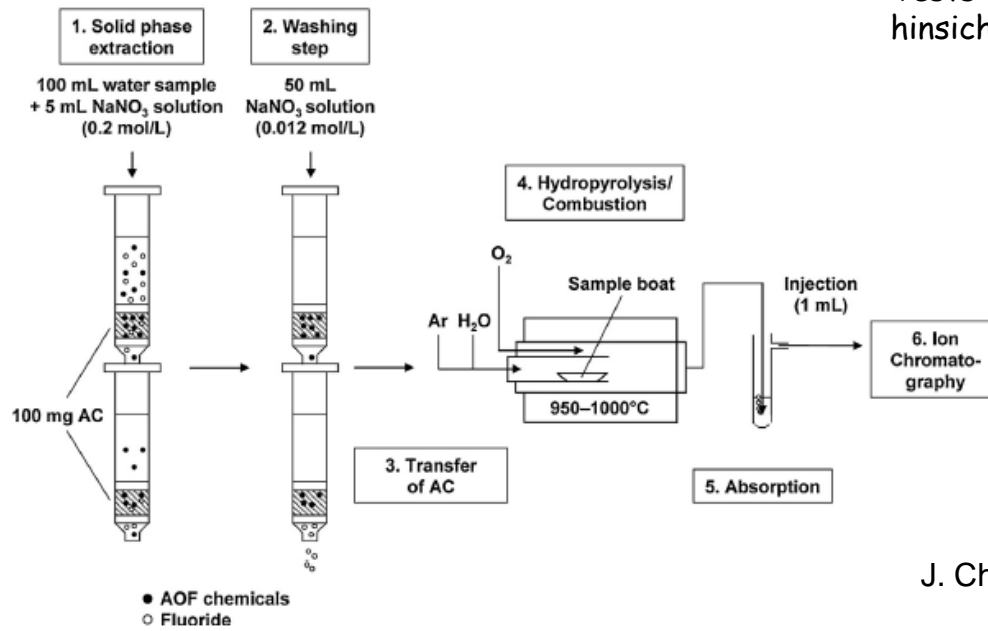


Fig. 3 a, b Chromatogram of a mixture of 4-chloro-, 4-bromo- and 4-iodophenol (50 µg/L each, calculated as Cl, Br and I). Conditions: aged column, eluent 2.2 mmol/L Na₂CO₃/0.75 mmol/L NaHCO₃/0.3 mmol/L H₃BO₃, detectors (a) conductometric, (b) UV (226 nm)

AOF, Arbeitsgruppe F.T. Lange TZW Karlsruhe

- Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography
 - Andrea Wagner, Brigitte Raue, Heinz-Jürgen Brauch, Eckhard Worch, Frank T. Lange



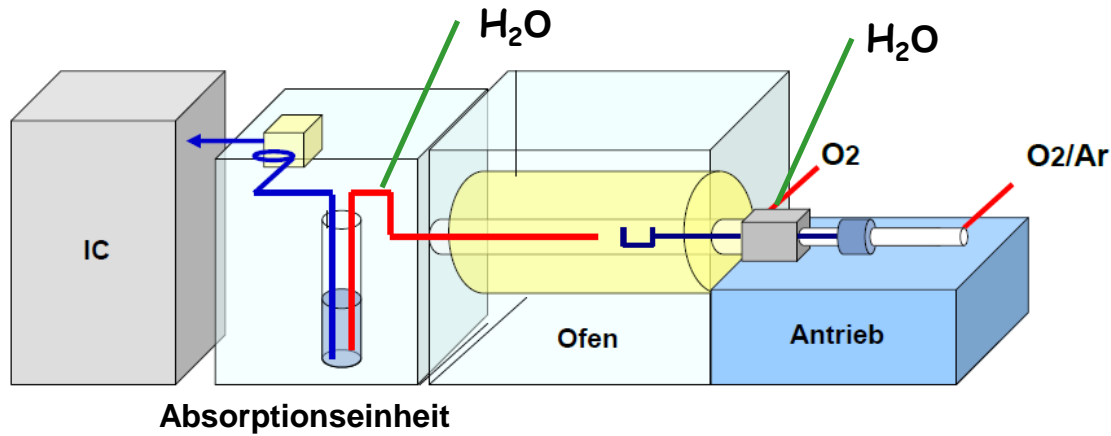
Wichtig: AOF- Blindwert
 Tests verschiedener A-Kohlen hinsichtlich des Fluorid-Blindwertes.
 Geeignet: synthetische A-Kohle der Firma Felgenträger (Ujotit AC 200-1200)

J. Chromatogr. A 1295 (2013) 82– 89

Fig. 1. Schematic representation of the sample extraction and CIC applied for AOF analysis.

Combustion - IC

Schematische Abbildung:
Peter Leonhard, Merck



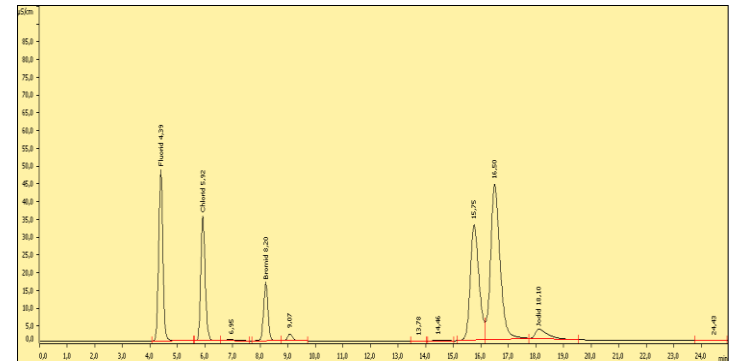
- Bei der Bestimmung des AOF, AOCl, AOBr und AOI kann auf die Zugabe von H_2O_2 oder von Natriumsulfid zur Absorptionslösung verzichtet werden.
- Als Absorptionslösung genügt Reinstwasser oder Eluent.
- Phosphat als interner Standard möglich



IC-System

- **Metrohm 881 Compact IC**
 - Vorsäule
 - ◆ Metrosep A SUPP 4/5 Guard
 - Trennsäule (Säulentemperatur 40°C)
 - ◆ **Metrosep A-Supp 5 150/4.0 mm**
 - ◆ Metrosep A-Supp 5 250/4.0 mm
 - Eluent: 3.2 mmol/l Na_2CO_3 , 1.0 mmol/l NaHCO_3
 - ◆ Flow: 0,7 ml/min
 - ◆ Sample loop: 200 μl
 - Sequentielle Suppression:
 - ◆ MSM Conductivity Suppressor
 - ◆ MCS CO_2 -Suppressor
 - Detektoren:
 - ◆ IC-Conductivity Detector
 - ◆ 887 Professional UV/VIS Detector

*Chromatogramm:
Halogenphenol-Mischung nach
Anreicherung an A-Kohle und
Verbrennung im Sauerstoffstrom;
Halogenkonzentration in der
IC-Probe: je 200 $\mu\text{g/l}$*



Retentionszeiten (Trennsäule Metrohm A-Supp 5 150/4)

Retentionzeit in min -		Detektor	
Analyt	Leitf.	UV 210	UV 226
Fluorid	4,3		
Iodat	4,4	4,5	4,5
Chlorit	5,2		
Bromat	5,5	5,6	5,6
Chlorid	5,9		
Nitrit	6,7	6,8	6,8
Bromid	8,1	8,2	8,2
Chlorat	8,6		
Nitrat	9,0	9,1	9,1
o-Phosphat	14,2		
Sulfit	15,5	15,6	15,6
Sulfat	16,3		
Iodid	18,4	18,5	18,5

Interferenz

- Fluorid - Iodat

In verschiedenen Versuchsreihen wurde nachgewiesen, dass keine Interferenzen durch Oxohalogenide zu erwarten sind.

Kraus, Hessenwasser
 Lange, TZW
 Schmitz, LHL
 Wischer, UBA

Blindwerte - Einzelschritte

Vorauswahl der A-Kohle (durch Arbeitsgruppe von F. T. Lange am TZW):

- Die vom TZW getesteten AOX-Kohlen wiesen einen merklichen AOF-Blindwert auf.
 - Geeignet war die Ujotit-Kohle, eine synthetische Kohle der Firma Dr. Felgenträger.
-
- Die angegebenen Blindwerte beziehen sich auf eine Konzentration in $\mu\text{g/l}$ in einem Probenvolumen von 100 ml. (Zielverfahren: **Schüttelmethode**)

Übersicht Blindwerte		Mittelwert aus 4 Bestimmungen			
Einzelschritte					
Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$	Fluorid	Chlorid	Bromid	Iodid	
→ System, ohne Schiffchen	0,4	0,2	0,1	<0,1	
altes Schiffchen	0,6	0,2	<0,1	<0,1	
neues Schiffchen	0,4	0,3	0,1	<0,1	
→ alt.Schiffchen angefeuchtet	0,6	0,2	0,2	0,3	
→ Filter, angefeuchtet	0,9	0,8	0,2	0,2	
→ A-Kohle angef oFi, Abimed	2,1	1,3	0,5	<0,1	
→ plus A-Kohle oFi. Ujotit	0,7	0,7	0,1	0,1	

Bei der Säulenmethode ist der Blindwert der Anreicherungssäulen, insbesondere der Dichtringe und des Probenschlauches zu berücksichtigen (Info: F.T. Lange (TZW))

Blindwerte - Gesamtverfahren

Übersicht Blindwerte		Mittelwert aus 4 Bestimmungen		
Gesamtverfahren		Variationskoeffizienten bis zu 50%		
Konzentrationen in µg/l	Fluorid	Chlorid	Bromid	Iodid
Abimed - Kohle				
Schüttelmethode	0,85	1,9	0,18	<0,1
Schüttelmethode	2,5	0,5	1,7	0,9
Säulenmethode	5,4	1,7	0,1	<0,1
a1 - Kohle				
Schüttelmethode	1,9	3,2	1,4	1,5
Säulenmethode	2,2	2,9	0,1	<0,1
Analytik-Jena - Kohle				
Schüttelmethode	0,9	2	0,4	0,5
Ujotit - Kohle				
Schüttelmethode	0,7	0,7	0,1	0,1
Schüttelmethode	1,2	1,4	0,9	0,7

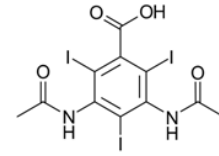
- **Abgeschätzte Bestimmungsgrenzen abhängig von der verwendeten Kohle und der Anreicherungsvariante:**

- AOF: 1 bis 3 µg/l
- AOCl: 3 bis 10 µg/l
- AOBr: 0,5 bis 1 µg/l
- AOI: 0,1 bis 0,5 µg/l

TZW AOF: 0,3 µg/l

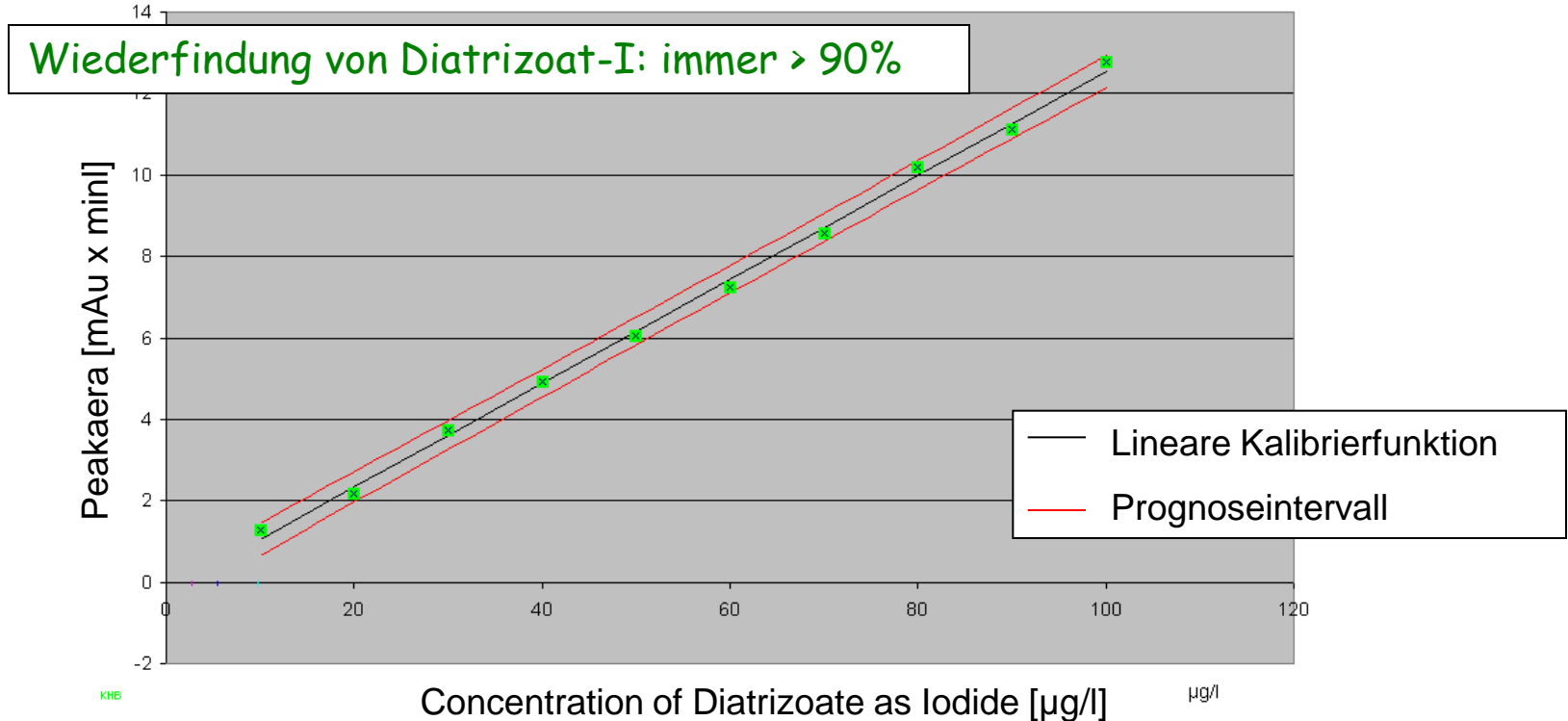
Weitere Optimierungen sind notwendig!

Verfahrenskenngrößen für AOI



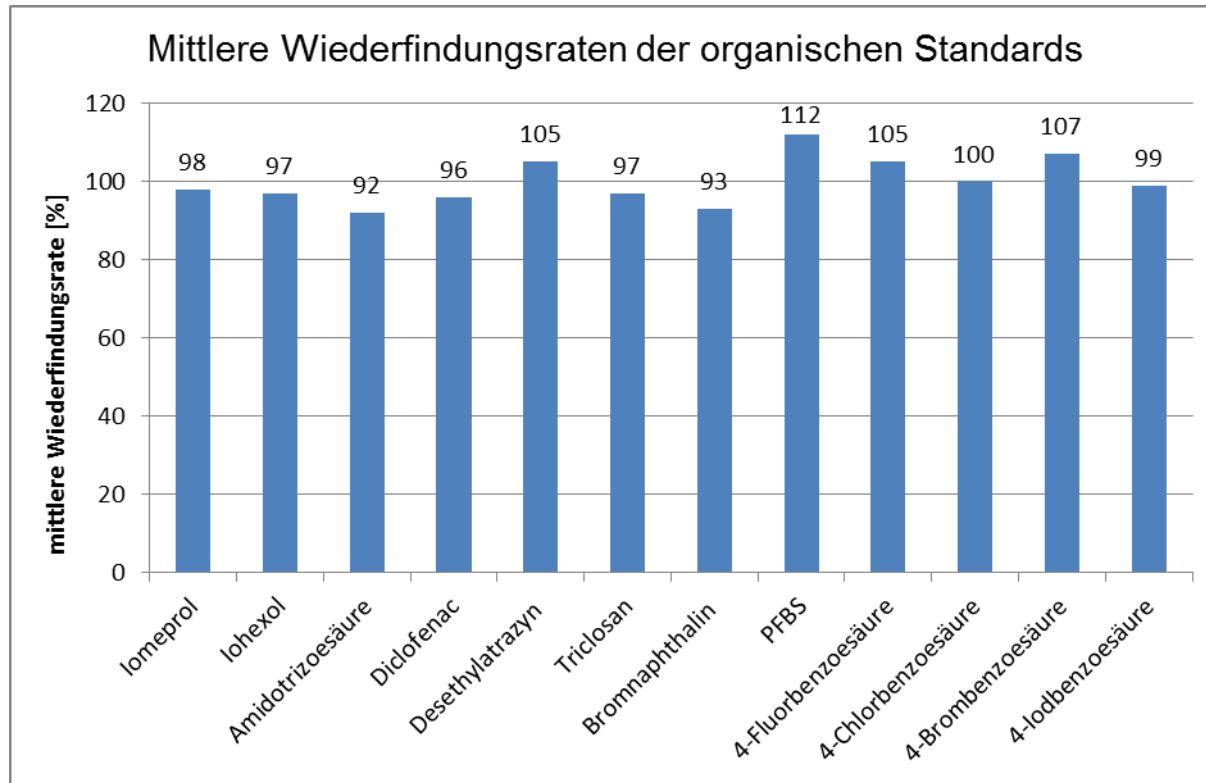
- AOI - Kalibrierbereich 10 bis 100 $\mu\text{g/l}$ I
 - Anreicherung von Diatrizoat an A-Kohle (Säulenmethode)
- Relative Verfahrensstandardabweichung V_{x0} :
 - 2,7% mit UV-Detektion bei 226 nm
 - 3,2% mit Leitfähigkeits-Detektion

Qualitätsanforderung:
 V_{x0} sollte kleiner als 3,3% sein.



Wiederfindungsraten

- Konzentration: 100 µg/l, bezogen auf das jeweilige Halogen
- Schüttelmethode, Anreicherungsvolumen 100 ml, Reinstwasser



n = 4

Wiederfindungen kleiner Konzentrationen

- Proben: 4-Halogenbenzoesäure in synthetischem Wasser, A-Kohle: Abimed
- Konzentration-Halogen: 10 µg/l, blindwertkorrigiert

	Fluorid	Chlorid	Bromid		Iodid	
Sollwert µg/l	LFD	LFD	LFD	UV 210 nm	LFD	UV 226 nm
10	9,5	12,5	8,6	9,4	5,7	10,9
10	10,5	10,8	8	9,1	6,1	10,7
10	8,8	10,6	7,9	9,2	5,9	11
10	9,3	12,5	7,9	8,8	6	10,6

- Konzentration-Halogen: 1 µg/l, blindwertkorrigiert

	Fluorid	Chlorid	Bromid		Iodid	
Sollwert µg/l	LFD	LFD	LFD	UV 210 nm	LFD	UV 226 nm
1	0,7	0,9	0,4	0,8	<0,5	0,9
1	0,8	0,4	0,4	0,6	<0,5	0,9
1	6	0,7	0,4	0,4	<0,5	1,2
1	0,8	0,9	0,4	1	<0,5	0,8
1	0,5	0,9	0,4	0,6	<0,5	0,8
1	<0,2	0,9	0,4	0,5	<0,5	1,3
1	0,7	1	0,4	0,5	<0,5	0,8
1	1	0,5	0,4	0,7	<0,5	0,5
1	0,7	0,6	0,4	0,5	<0,5	0,8
1	0,8	0,1	0,4	0,6	<0,5	0,6

Wiederfindungen Ujotit A-Kohle

- Proben: 4-Halogenbenzoesäure in synthetischem Wasser, A-Kohle Ujotit
- Konzentration-Halogen: 1 µg/l, blindwertkorrigiert

Ujotit A-Kohle	Fluorid	Chlorid	Bromid		Iodid	
Sollwert µg/l	LFD	LFD	LFD	UV 210 nm	LFD	UV 226 nm
1	1,9	0,3	0,7	0,9	<0,5	1,4
1	0,8	<0,2	0,6	1,1	<0,5	1,3
1	0,9	<0,2	0,6	0,8	<0,5	1,3
1	0,9	0,5	0,7	1	<0,5	1,3

- 4-Halogenbenzoesäure, Konzentration-Halogen: 100 µg/l

Ujotit A-Kohle	Fluorid	Chlorid	Bromid		Iodid	
Sollwert µg/l	LFD	LFD	LFD	UV 210 nm	LFD	UV 226 nm
100	97,5	100,9	91,8	86,1	17,7	21,7
100	99,1	105,1	95,8	86,4	23,9	29,8

- Röntgenkontrastmittel, Konzentration-Halogen: 100 µg/l

I in µg/l	Sollwert	LFD	UV 226 nm
lomeprol	100	25,1	30,0
lohexol	100	27,2	31,95

verminderte Wiederfindung
iodorganischer Verbindungen?

Vergleich AOX aus CIC - AOX gemäß H14

Kriterien für den Methodenvergleich entnommen der EN ISO 9562:2004 (DEV-H14):

- Die Differenz Δ von 2 AOX Werten einer Doppelbestimmung $> 0,1$ mg/l sollte nicht größer als 10% sein.
- Ist der AOX $\leq 0,1$ mg/l sollte die Differenz nicht größer als 0,01 mg/l sein.
- Mit Ausnahme der Probe 7 werden die Kriterien eingehalten.

mg/l	AOCl	AOBr	AOI	Summe als Cl	AOX	Δ zur Summe	Δ zum AOCl
Sample 1	0,195	0,035	<0,001	0,21	0,21	0%	7,5%
Sample 2	0,034	0,006	<0,001	0,036	0,033	0,003	0,001
Sample 3	0,032	0,002	0,016	0,037	0,026	0,011	0,006
Sample 4	0,009	<0,002	<0,001	0,009	<0,01	ok	ok
Sample 5	0,011	<0,002	<0,001	0,011	0,014	0,003	0,003
Sample 6	0,030	0,005	0,011	0,035	0,027	0,008	0,003
Sample 7	0,309	0,003	0,026	0,317	0,063	0,254	0,246
Sample 8	0,024	0,003	0,004	0,026	0,032	0,006	0,008
Sample 9	0,022	0,018	<0,001	0,030	0,019	0,011	0,003

?

Auftrennung des AOX

Summe untersuchter
PFT: < 0,05 µg/l

- Main

[ug/l]	AOX gemessen	AOX berechnet	AOF	AOCI	AOBr	AOI
Probe 1	18	12,1	8,2	9,6	7,6	6
Probe 2	25	22,8	6,6	15	7,3	25,6
Probe 3	12	11,8	8,1	8,8	8,2	6,9
Probe 4	16	17,2	9,9	12,7	9,4	10,5
Probe 5	14	10,2	8,4	7,2	8,1	7,3
Probe 6	11	8,6	6,4	6,5	7,4	5,2
Probe 7	12	10,2	6,8	6,9	8,8	7,2
Probe 8	<10	6,8	5,5	5,8	5,4	4,4
Probe 9	<10	8,5	4,1	7	6,4	4,3
Probe 10	<10	8,0	5,1	6,5	6,6	4,3
Probe 11	12	15,6	2,1	12,2	5,2	4
Probe 12	12	13,7	3,7	1,7	5,1	2,7
Probe 13	11	17,3	8,3	14,2	7	<1

AOX gemessen: H14

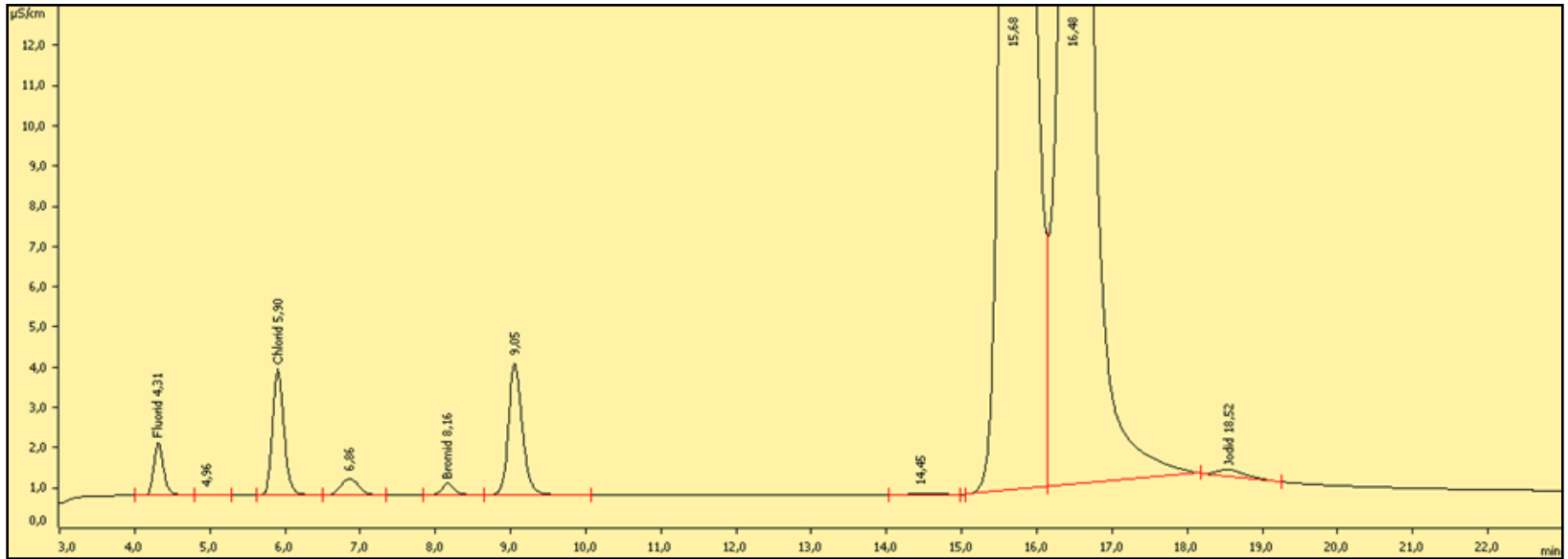
- Kläranlagenablauf, Klärschlamm

	AOX gemessen	AOX berechnet	AOF	AOCI	AOBr	AOI	
Ablauf KA	21	20,8	1,4	16	4,2	10,4	µg/l
Klärschl	324	334	99,2	290	82,9	25,7	mg/kg

AOX im Klärschlamm gemessen: S18

IC-Messung

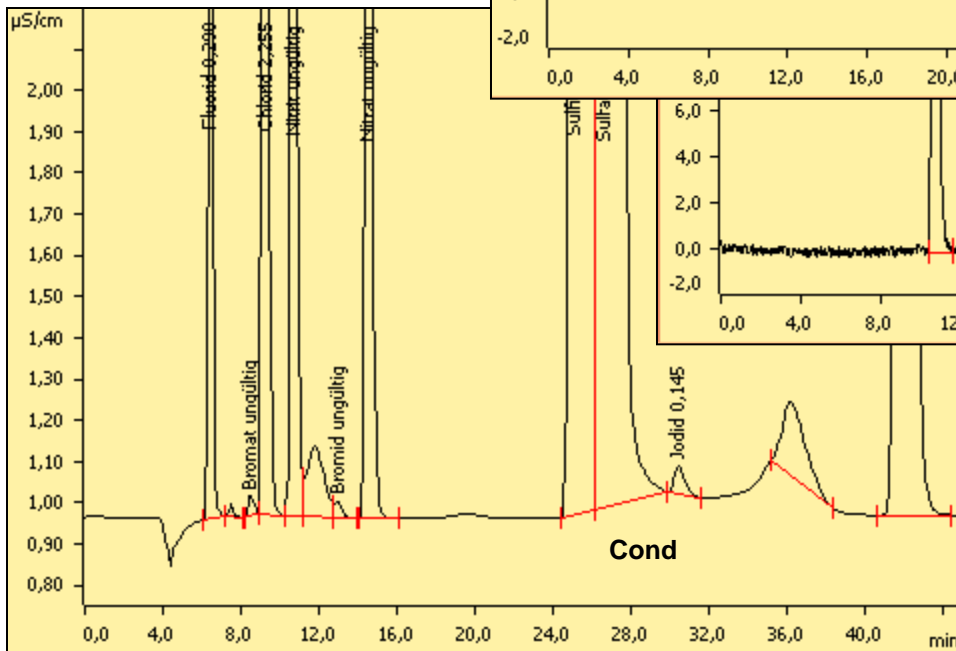
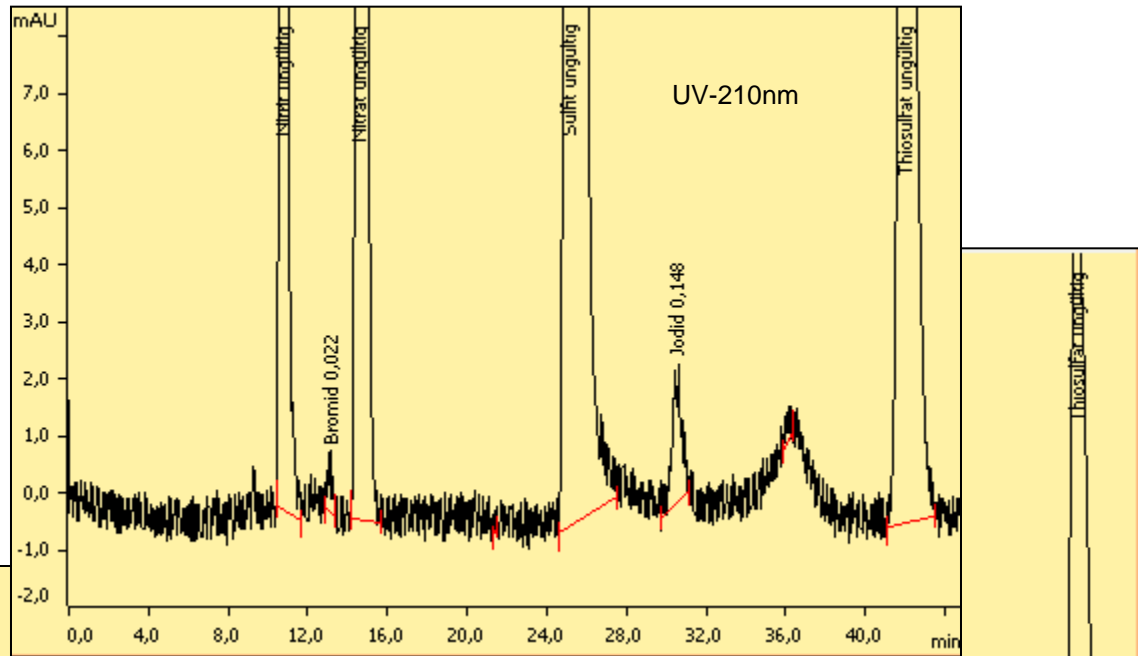
- Kläranlagenauslauf
 - AOF: 1,4 µg/l
 - AOCl: 16 µg/l
 - AOBr: 4,2 µg/l
 - AOI: 10 µg/l



Trennsäule A-Supp 5 150/4,
Leitfähigkeitsdetektor
Laufzeit: 23 Minuten

Interferenzen im Bereich Bromid und Iodid

- Zulauf Kläranlage
 - AOF: 20 µg/l
 - AOCl: 220 µg/l
 - AOBr: 2 µg/l
 - AOI: 18 µg/l (UV 226)
 - AOI: 15 µg/l (Cond)



Trennsäule A-Supp 5 250/4

Vor- und Nachteile eines Summenparameters

Vorteile

- gibt einen guten Überblick über die Belastung mit halogenorganischen Verbindungen, differenziert nach den Halogenen
- erfasst eine Vielzahl von Stoffen
- weniger aufwendig als LC-MS/MS
- Belastungs-Hotspots lassen sich finden

Nachteile

- nicht alle Stoffe werden im gleichen Maße an der A-Kohle angereichert
- human- und ökotoxikologische Wirkungen können nicht abgeschätzt werden
- Korrelation mit Einzelstoffanalytik
- Unempfindlicher als Einzelstoffanalytik

Normung

- **DIN NA 119-01-03-01-12 AK Ionenchromatographie**
 - Obmann: Franz Schmitz, LHL Wiesbaden
- Organisch gebundene Halogene mittels Combustion IC (cIC)



Es sind noch viele
 Detailaufgaben zu
 lösen, um die
 Bestimmung organisch
 gebundener Halogene
 mittels Combustion IC
 zu normen.

- z.B.:
- Anforderungen an die A-Kohle und Eignung der Kohlen.
- Anforderung an den Blindwert; Bestimmungsgrenze
- Welche Kontrollstandards?
- Wiederfindung (in realen Proben).
- Reproduzierbarkeit - Vergleichbarkeit
-

Analyse von Oberflächenwasser



Danksagung:

Metrohm Deutschland:
für die Leihweise zur
Verfügungstellung einer
CIC-Anlage und den
Support

Analytik-Jena:
für Support

Herzlichen Dank an das Team:
Carolin Kraus, Patrick
Schmatz, Dirk Deckenbach,
Konstantin Goettgens
und Karin Koch

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!