



Herausforderung

Korrekte Messung des AOX-Gehalts bei Anwesenheit von mehr als 1 g/l anorganisch gebundenem Chlor.

Lösung

Die Verwendung des intelligenten Festphasenextraktions-Autosamplers APU 28 SPE bietet eine schnelle, einfache und vollautomatische SPE-AOX-Probenvorbereitung.

Bestimmung von AOX in stark salzhaltigen Wasserproben nach Festphasenextraktion (SPE-AOX)

Einleitung

Eine einfache und vollautomatische Methode zur korrekten Bestimmung von AOX-Gehalten in Gegenwart extrem hoher ($c \gg 1$ g/l) Mengen anorganischer Halogenide wird häufig bei der Analyse von Meerwasserproben, Industrieabwässern und Solelösungen benötigt (SPE-AOX nach ISO 9562:2004¹⁾). Das Vorhandensein großer Mengen anorganischer Halogenverbindungen wirkt sich negativ auf die Bestimmung des AOX aus. Wenn solche Proben direkt mit dem üblichen AOX-Verfahren (Adsorption an Aktivkohle und Verbrennung) analysiert werden, sind Überbefunde an AOX die Folge. Um dies zu vermeiden, müssen die störenden anorganisch gebundenen Halogene vor der Adsorption an Aktivkohle entfernt werden. Die Festphasenextraktion (SPE) hat sich dabei als die effizienteste und einfachste Methode erwiesen.

Für die Messung werden die Proben auf SPE-Kartuschen angereichert. Um eine einfache und effektive Trennung zwischen organischen und anorganischen Stoffen zu erreichen, wird ein Polymerharz zur Trennung verwendet. Am Harz werden nur die organischen Halogenverbindungen reversibel zurückgehalten, während die anorganischen Probenbestandteile keine Wechselwirkung zeigen. Die auf der SPE-Kartusche angereicherten AOX-Bestandteile werden dann mit Methanol eluiert und mit ultrareinem Wasser verdünnt. Dieses Gemisch wird anschließend an vorgefüllten Aktivkohlesäulen adsorbiert, gefolgt von einem abschließenden

Waschprozess, um eine vollständige Trennung von anorganischen und organischen Halogenverbindungen zu gewährleisten.

Da es sich bei der Probenvorbereitung nach dem SPE-AOX-Verfahren um einen zeitaufwändigen Prozess handelt, ist eine Automatisierung des Arbeitsablaufes für viele Labore essentiell. Die Probenvorbereitungseinheit APU 28 SPE ermöglicht eine schnelle, unbeaufsichtigte und vollautomatische Vorbereitung von SPE-AOX-Proben und verkürzt damit die Bearbeitungszeit erheblich. In Kombination mit dem AOX-Analysator multi X 2500 sorgt die APU 28 SPE für präzise und zuverlässige Ergebnisse.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Wasserproben mit hoher Belastung an organischen Chloriden ($\gg 1$ g/l)
- Standardlösung: 100 µg/l 4-Chlorphenol
- NaNO₃ Waschlösung
- 0,01 M HCl

Da es sich bei der mikroculometrischen Chlor-Bestimmung um eine absolute Messmethode handelt, ist keine Kalibrierung des Analysators erforderlich.

Geräteparameter

Die Proben wurden automatisch mit einem APU 28 SPE-System vorbereitet. Für die Verbrennung der Proben wurde ein multi X 2500-Analysator in vertikalem Betriebsmodus mit offenem AOX-Verbrennungsrohr und der Standardmesszelle „sensitiv“ verwendet. Die Probenzuführung erfolgte vollautomatisch mit Hilfe des Probengebers autoX 36.

Methodenparameter

Es wurden Standardmethodeinstellungen aus der Methodenbibliothek angewandt. Die Parametereinstellungen für den Verbrennungsprozess und den Probentransfer sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Bewertungsparameter für den Nachweis von Chlor sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1: Einstellungen für die Probenvorbereitung (ISO 9562:2004)

Parameter APU 28 SPE Probenvorbereitung	Spezifizierung
Probenvolumen (SPE-Kartusche)	100 ml
Probenvolumen (AOX-Säule)	100 ml
Waschvolumen (SPE- und AOX-Schritt)	25 ml
Volumen Methanol (Konditionierung)	10 ml
Volumen Methanol (Elution)	5 ml
Adsorptionsgeschwindigkeit	3 ml/min

Tabelle 2: Einstellung für die AOX-Bestimmung (ISO 9562:2004)

Parameter multi X 2500 AOX-Bestimmung	Spezifizierung
Ofentemperatur	> 950 °C
Titrationverzögerung	Ca. 240 s
Max. Titrationszeit	1200 s
Zellentemperatur	18–35 °C
Qualität Oxidations-/Trägergas	Sauerstoff 4.5
Arbeitsbereich Coulometerzelle „sensitiv“	1 µg–100 µg Cl abs.
Arbeitsbereich Chlormodul	10 ng–1000 µg Cl abs.
Automation	autoX 36 oder autoX 112

Ergebnisse und Diskussion

Zur Probenvorbereitung wurde die Säulenmethode gemäß ISO 9562:2004 verwendet. Vor der Anreicherung mit Aktivkohle wurde die Probe einem SPE-Verfahren unterzogen, um anorganisch von organisch gebundenen Halogenen zu trennen (Abbildung 1). Abbildung 2 zeigt die APU 28 SPE während der automatischen Elution der SPE-Kartuschen mit Methanol. Das SPE-Verfahren, das ohne jeglichen manuellen Eingriff funktioniert, und der Adsorptionsschritt an Aktivkohle wurden von der APU 28 SPE-Probenvorbereitungseinheit automatisch durchgeführt.

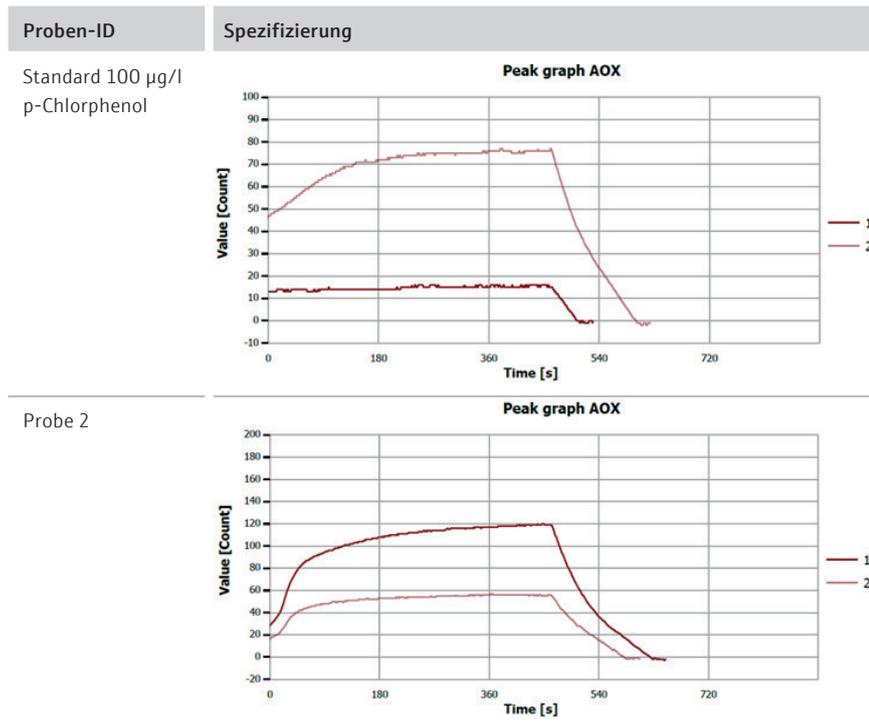


Die behandelten Wasserproben liefen durch zwei Adsorptionssäulen (vorgefüllte Aktivkohlecontainer) mit einer Durchflussrate von 3 ml/min. Die mit Aktivkohle gefüllten Säulen wurden dann mit 25 ml Nitratwaschlösung gespült, um die anorganische Halogenfracht bei gleicher Durchflussrate zu entfernen. Die vorbereiteten Aktivkohlesäulen wurden in das Probenabtablett des autoX 36 gestellt. Dieses Probenzuführungssystem führt die beladenen Säulen automatisch in das vertikal angeordnete offene AOX-Verbrennungsrohr ein. Die Ofentemperatur von 950 °C wurde in Übereinstimmung mit DIN EN ISO 9562 gewählt. Die organischen Halogenverbindungen wurden in Gegenwart eines Sauerstoffüberschusses zu HCl-Gas umgesetzt. Nach Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure wurde das HCl-Gas in die Messzelle „sensitiv“ überführt. Die Zelle hat einen großen Arbeitsbereich von 1 bis 100 µg Chlor absolut. Der Chlornachweis wurde mittels mikrocoulometrischer Titration durchgeführt. Der ordnungsgemäße Betrieb des Analysesystems wurde durch die Analyse einer handelsüblichen Standardlösung (4-Chlorphenol in Wasser) bestätigt.

Tabelle 3: Einstellung für die AOX-Bestimmung (nach ISO 9562:2004)

Proben-ID	Adsorptionsvolumen [ml]	Verdünnung	Abs. Cl-Wert Säule 1 [µg]	Abs. Cl-Wert Säule 2 [µg]	Blindwert [µg abs.]	Ergebnis [µg/l]
Standard	100	1 in 1	10,5	0,23	0,3	104,3
1	100	50 in 100	1,51	0,18	0,3	27,8
2	100	20 in 100	2,67	0,62	0,3	149,5
3	50	50 in 100	0,64	0,51	0,3	34,0
Standard	100	1 in 1	9,67	0,52	0,3	9,89

Tabelle 4: Messkurve einer 4-Chlorphenol-Standardlösung und von Probe 2



Zusammenfassung

Das APU 28 SPE-System eignet sich sehr gut für die automatische Vorbereitung von AOX- und SPE-AOX-Proben. Durch die vollständige Automatisierung des Arbeitsablaufs, einschließlich aller Adsorptions- und Spülschritte, ist die APU 28 SPE der ideale Partner für hohen Probendurchsatz. Der multi X 2500 ist ein hervorragendes Instrument für die AOX-Bestimmung (sowie EOX, POX und TX/TOX) in allen Arten von Wasser-, Schlamm- und Bodenproben sowie anderen organischen Flüssigkeiten und Feststoffen (z. B. Altöl). Aufgrund seiner enormen Flexibilität ist der Wechsel zwischen verschiedenen Parametern schnell und einfach möglich. Das macht den multi X 2500 sehr effizient und spart wertvolle Zeit und Kosten.

Referenzen

¹⁾ DIN EN ISO 9562 – Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX) (ISO 9562:2004); Deutsche Fassung EN ISO 9562:2004

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.