



### Herausforderung

Die zuverlässige Bestimmung niedriger AOX-Konzentrationen in Grund- und Trinkwasser sowie in Oberflächengewässern mit Schwebstoffanteilen

### Lösung

Ein Probenvorbereitungssystem der APU-Serie in Kombination mit dem AOX-Analysator multi X 2500 für eine zuverlässige Routineanalytik des AOX in Grund-, Trinkwasser und Oberflächengewässern

### Zielpublikum

Trinkwasseraufbereiter, kommunale Wasserwerke, Überwachungsbehörden für Umwelt- und Naturschutz, Auftragslabore für Umweltanalytik

## Bestimmung des AOX in Grund-, Roh- und Trinkwasser sowie in Oberflächengewässern gemäß DIN EN ISO 9562

### Einleitung

Wasser, welches sich offen und ungebunden auf der Erdoberfläche befindet, wird als Oberflächenwasser bezeichnet. Hierzu zählen Binnengewässer wie Seen, Flüsse, Bäche, Quellen, Teiche, Talsperren als auch Küstengewässer und Meerwasser.

Diese Gewässer werden zu unterschiedlichen Zwecken genutzt, einerseits als Brauchwässer in verschiedenen Industrien (z.B. als Kühlwässer in industriellen Prozessen und für Maschinen oder auch als Kesselspeisewässer in Kraftwerken) oder als Rohwässer für die Trinkwasserherstellung. Trinkwasser kann außerdem aus Grundwasser gewonnen werden, welches sich unterhalb der Erdoberfläche befindet und sich aus versickertem Niederschlagswasser sowie teilweise versickertem Oberflächenwasser aus Flüssen und Seen zusammensetzt. Das Grund- oder Oberflächenwasser, welches zur Trinkwassererzeugung genutzt wird, bezeichnet man auch als Rohwasser. Dieses wird nach Aufbereitung mittels chemischer (z.B.

Enteisung) und physikalischer Verfahren (z.B. Filtration) in Wasserwerken als gebrauchsfertiges Trinkwasser in entsprechende Rohrleitungssysteme eingespeist und den Verbrauchern zur Verfügung gestellt.

Die Nutzung und die Überwachung der Güte von Oberflächengewässern, Grundwässern und Trinkwasser sind weltweit länderspezifisch in zahlreichen Gesetzen und Verordnungen geregelt. Für Grund- und Oberflächenwässer sind meist feste Messstellen für eine regelmäßige Beprobung installiert und ein engmaschiges Monitoring biologischer, physikalischer und chemischer Parameter ist etabliert. Trinkwasser selbst zählt in den meisten Industrienationen zu den am besten überwachten Lebensmitteln überhaupt. Die Liste der zu überwachenden chemischen Parameter in den genannten Wässern ist umfangreich und erstreckt sich vom pH-Wert über Schwermetalle bis hin zu toxischen organischen Substanzen, die entweder als Einzelstoffe, Gruppen- oder Summenparameter bestimmt werden.

Hier kommt auch der Parameter adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) ins Spiel, der oft als Screening-Parameter zur Abschätzung der Belastung mit spezifischen halogenierten Substanzen, wie z.B. Pflanzenschutzmitteln, herangezogen wird. Die Bestimmung von AOX ist eine analytische Konvention, die die Summe von organisch gebundenem Chlor, Brom und Jod (aber nicht Fluor) erfasst, welche unter bestimmten Bedingungen an Aktivkohle adsorbiert werden können. Auch an Schwebstoffen adsorbierte AOX-Bestandteile werden bei unfiltrierten Wasserproben in das AOX-Ergebnis einbezogen. Der Parameter wird in vielen Ländern bestimmt. Hierzu wird häufig das standardisierte Verfahren nach DIN EN ISO 9562

angewandt. Der Anwendungsbereich des Verfahrens beginnt ab 10 µg/l AOX. In sehr sauberen Grund- oder Trinkwässern liegen durchaus niedrigere Konzentrationen an AOX vor. Wie man diese zuverlässig bestimmen kann, soll anhand der durchgeführten Untersuchungen demonstriert werden. Die teilweise stark mit Schwebstoffen belasteten Oberflächenwässer stellen außerdem oft eine Herausforderung für die verwendete AOX-Probenvorbereitung dar, da Schwebstoffe die zur Adsorption verwendete Aktivkohle schnell verstopfen können. Es wird aufgezeigt, wie unter Einsatz der Säulenmethode für die Anreicherung Verstopfungsprobleme und damit Fehlmessungen sicher vermieden werden.

## Material und Methoden

Die Probenvorbereitung erfolgte nach der Säulenmethode mit Hilfe der automatischen Anreicherungs-einheit APU sim. Die Bestimmung des AOX wurde mit dem multi X 2500 durchgeführt. Der Analysator wurde mit einem senkrecht angeordneten Verbrennungsrohr aus Quarzglas betrieben. Die auf Aktivkohlesäulen angereicherten Proben wurden automatisch mit Hilfe des Probengebers autoX 36 der Verbrennung zugeführt. Die Detektion der gebildeten Halogenwasserstoff-Verbindungen erfolgte mikro-coulometrisch mit der Standard-Coulometerzelle „sensitiv“.

### Proben und Reagenzien

- Oberflächenwasser-, Grundwasser- und Trinkwasserproben unterschiedlicher Herkunft
- Kontroll-Standardlösungen von 4-Chlorphenol in Wasser mit 10 µg/l bzw. 20 µg/l AOX
- Vorgefüllte AOX-Säulen mit je ca. 50 mg Aktivkohle
- Konzentrierte HNO<sub>3</sub>, 65 %, zum Ansäuern der Proben
- Konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96 %, zum Trocknen der Gase am AOX-Analysator
- NaNO<sub>3</sub>-Stamm- und Waschlösung gemäß DIN EN ISO 9562
- 0,01 mol/l HCl zur Überprüfung des AOX-Analysators

### Probenvorbereitung

Alle untersuchten Wasserproben wurden direkt nach der Probenahme mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> auf einen pH-Wert ≤ 2 angesäuert und bis zu ihrer Messung im Kühlschrank bei ca. 4 °C gelagert. Unmittelbar vor der AOX-Bestimmung wurden die Proben mit Nitrat-Stammlösung gemäß DIN EN ISO 9562 versetzt (5 ml Stammlösung auf 100 ml Probe) und in die Spritzen der APU sim eingefüllt. Mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min wurden hiervon jeweils 100 ml über zwei in Reihe angeordnete Aktivkohlesäulen gefördert. An diesen Anreicherungsverfahren schloss sich ein automatischer Spülvorgang der Säulen an, um anorganisches Chlorid von der Aktivkohle zu entfernen.

Tabelle 1: Einstellungen Säulenmethode

Parameter	Einstellung an der APU sim
Adsorbiertes Proben-Volumen	100 ml
Volumen der Nitrat-Waschlösung	25 ml
Adsorptions- und Spülggeschwindigkeit	3 ml/min

Hierzu wurden die Säulen mit 25 ml der Nitrat-Waschlösung gemäß DIN EN ISO 9562 gespült. Aufgrund der erwarteten niedrigen Konzentrationen an AOX wurde auf eine vorherige Verdünnung der Proben verzichtet.

### Kalibrierung

Da die zur AOX-Detektion verwendete Mikro-coulometrie ein absolutes Nachweisverfahren darstellt, kann auf eine Kalibrierung des Analysators verzichtet werden. Zur Kontrolle seiner Funktionsfähigkeit wird die coulometrische Messzelle mit einer 0,01 mol/l HCl überprüft. Hierzu werden 50 µl dieser Salzsäure mittels einer Mikroliterspritze direkt in die Coulometerzelle injiziert. Dabei sollten 17,73 µg ± 0,53 µg Chlorid vom System detektiert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des Analysators stellt die Verbrennung der 0,01 mol/l HCl dar. Hierzu werden ebenfalls 50 µl der Salzsäure auf ein mit Keramikwatte gefülltes Quarzglasröhrchen aufgespritzt und in den Ofen des Analysators überführt. Die Wiederfindung für Chlorid sollte sich in den gleichen Grenzen bewegen wie für eine direkte Einspritzung der HCl in die Messzelle. Weiterhin wird eine arbeitstägliche Überprüfung des Gesamtverfahrens vorgenommen. Hierzu werden AOX-Kontrollstandards zunächst auf Aktivkohle adsorbiert und anschließend im Analysator verbrannt und detektiert. Der Messwert des Kontrollstandards soll gemäß DIN EN ISO 9562 nicht mehr als 10 % vom theoretischen Wert abweichen, was eine Wiederfindungsrate zwischen 90 % und 110 % bedeutet.

## Geräte- und Methodenparameter

Vor der Bestimmung des AOX in den Wasserproben wurden Blindwertbestimmungen sowie Messungen mit Kontrollstandards durchgeführt.

Die Probenvorbereitung für die insgesamt 18 Proben und 3 Blindwerte konnte innerhalb von ca. 3,5 Stunden abgeschlossen werden. Dies ist möglich, weil die hierfür verwendete APU sich sechs Proben mit einem Volumen von 100 ml innerhalb von ca. 45 Minuten gleichzeitig adsorbieren und spülen kann. Parallel zur Probenanreicherung konnte der Analysator in Betriebsbereitschaft versetzt und mit den ersten fertig vorbereiteten Proben bereits gestartet werden. Bei der Verbrennung der beladenen Aktivkohlesäulen wurden die organischen Halogenverbindungen zu gasförmigen Halogenwasserstoffen (HX) umgesetzt. Nach Trocknung der Verbrennungsgase mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure wurden die HX-Gase in die mikroculometrische Messzelle überführt. Die verwendete Standard-Coulometerzelle weist einen weiten Arbeitsbereich von 1 µg bis 100 µg Chlorid auf, der bei Bedarf vergrößert werden kann. Für die untersuchten Wasserproben war die Empfindlichkeit der Standard-Messzelle ausreichend.

Tabelle 2: Einstellungen am AOX-Analysator

Parameter	Einstellung am multi X 2500
Ofentemperatur	950 °C
Titrationverzögerung	360 s
Maximale Titrationsdauer	600 s
Temperatur der Coulometerzelle	21 °C
Trägergas	Sauerstoff 99,995 %
Arbeitsbereich der Coulometerzelle „sensitiv“	1 µg bis 100 µg Cl <sup>-</sup>
Erweiterter Arbeitsbereich	10 ng bis 1000 µg Cl <sup>-</sup>
Automatisierung	autoX 36

## Ergebnisse und Diskussion

Die Analysenergebnisse aller untersuchten Wässer und der Kontrollstandards sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Messungen wurden jeweils als Doppelbestimmung durchgeführt.

Tabelle 3: Ergebnisse der AOX-Bestimmung

Probenbezeichnung	Blindwert AOX [µg Cl <sup>-</sup> ]	Bestimmung 1 AOX [µg/l]	Bestimmung 2 AOX [µg/l]	Mittelwert AOX ± SD [µg/l]	Relative Standardabweichung RSD [%]
Grundwasser 1	0,35	7,5	8,1	<b>7,8 ± 0,42</b>	5,4
Grundwasser 2	0,35	9,3	9,9	<b>9,6 ± 0,42</b>	4,4
Trinkwasser 1*	0,35	5,4	4,8	<b>5,1 ± 0,42</b>	8,3
Trinkwasser 2*	0,35	2,8	3,2	<b>3,0 ± 0,28</b>	9,4
Oberflächenwasser 1 (See)	0,35	20,4	19,5	<b>20,0 ± 0,64</b>	3,2
Oberflächenwasser 2 (Fluss)	0,35	19,1	19,2	<b>19,2 ± 0,07</b>	0,4
Oberflächenwasser 3 (Bach)	0,35	12,9	14,0	<b>13,4 ± 0,78</b>	5,8
Kontrollstandard 10 µg/l AOX	0,35	10,2	9,6	<b>9,9 ± 0,42</b>	4,3
Kontrollstandard 20 µg/l AOX	0,35	19,5	19,9	<b>19,7 ± 0,28</b>	1,4

\* Proben wurde mit jeweils 200 ml auf der Aktivkohle angereichert

Die Ergebnisse belegen, dass der AOX in Wässern mit niedrigen Gehalten an halogenorganischen Verbindungen mit sehr guter Reproduzierbarkeit bestimmt werden kann. Die Streuung der Messwerte bei den durchgeführten Doppelbestimmungen lag in sämtlichen Proben bei weniger als 10 % relativer Standardabweichung. Dies ist bei den geringen Gehalten von  $\leq 20 \mu\text{g/l}$  AOX ein hervorragender Wert, der zum einen die Nachweisstärke des verwendeten Analysators unterstreicht und zum anderen die Eignung der Säulenmethode mit Hilfe der APU sim demonstriert. Auch die mit Schwebstoffen belasteten Oberflächenwässer zeigten während des Adsorptions- und Spülschrittes keinerlei Auffälligkeiten. Die vorhandenen Schwebstoff-Partikel sammelten sich auf dem Fixiermaterial für die Aktivkohle und stellten somit kein Risiko für eine eventuelle Blockade der feinkörnigen Kohle dar. Die Trinkwasserproben wurden aufgrund der geringen AOX-Belastung mit 200 ml Probevolumen angereichert, was sich mit Hilfe der APU sim in einfacher Weise praktizieren ließ, indem die Spritzen zweimal hintereinander manuell befüllt wurden. Der sich anschließende Spülschritt erfolgte wiederum automatisch.

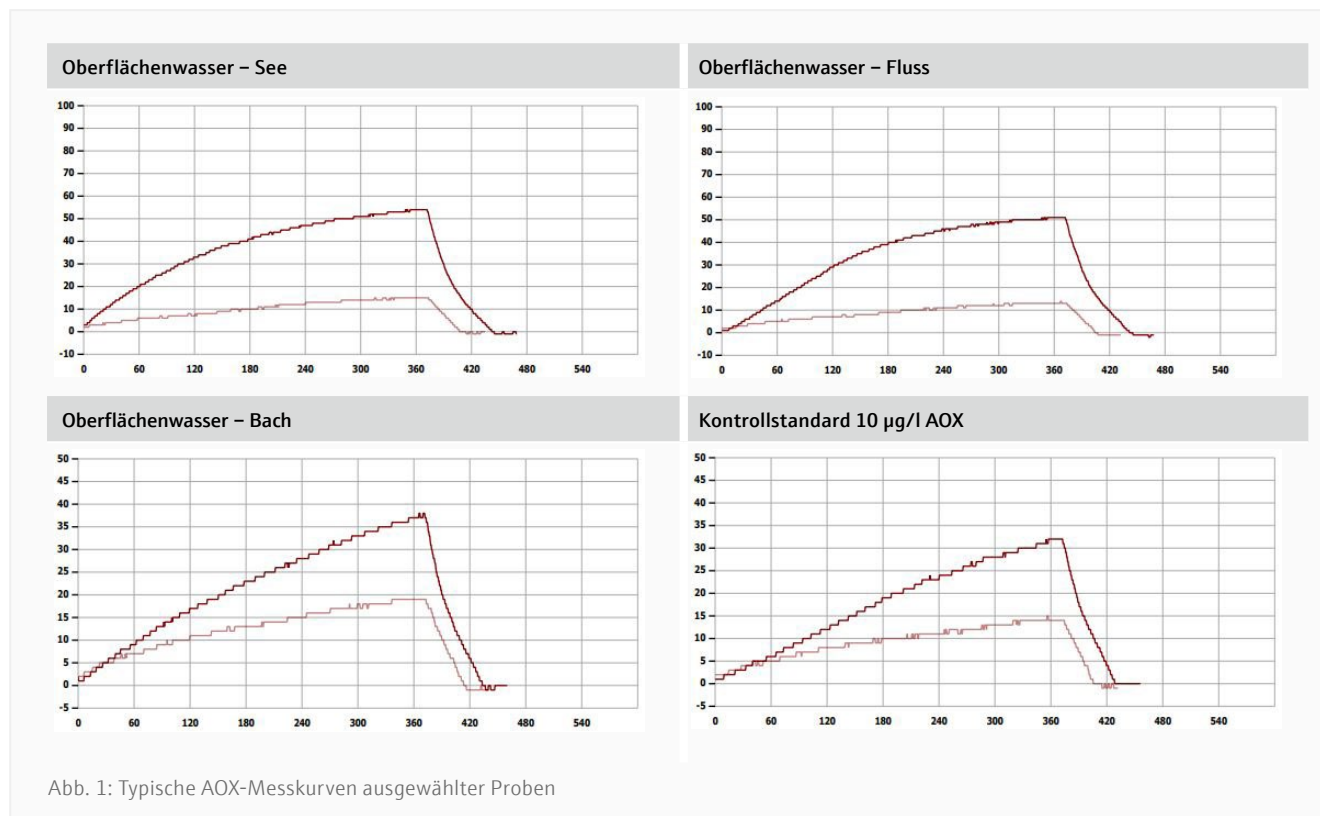


Abb. 2: multi X 2500 mit autoX Autosampler



Abb. 3: APU sim

## Zusammenfassung

Die erzielten Messergebnisse zeigen, dass die Probenvorbereitung mittels Säulenmethode mit anschließender Messung am multi X 2500 reproduzierbare AOX-Ergebnisse für verschiedene Arten von niedrig belasteten Wässern liefert. Auch Proben mit AOX-Gehalten von < 10 µg/l lassen sich unter Anwendung eines erhöhten Probevolumens (200 ml) mühelos vorbereiten und messen. Die Probenvorbereitungseinheit APU sim zeichnet sich hierbei durch einfaches Handling und schnelle Abarbeitung von bis zu sechs Proben gleichzeitig aus. In Kombination mit dem AOX-Analysator multi X 2500 stehen also sehr

schnell Messergebnisse zur Verfügung, was vor allem bei kleinen Probenserien von Vorteil ist. Laboren mit hohem Aufkommen an AOX-Proben stehen auch sequenzielle Probenvorbereitungseinheiten vom Typ APU 28 zur Verfügung, die bis zu 28 Proben (auch für die Bestimmung des SPE-AOX) vollautomatisch (z.B. über Nacht) abarbeiten können.

Die AOX-Analyse nach der Säulenmethode ist im Vergleich zur zeit- und arbeitsintensiven Schüttelmethode nicht nur kostengünstig, sondern auch robust, zuverlässig und für Wasserproben aller Art sehr gut geeignet.

### Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 3: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi X 2500	450-126.430	AOX/TOX, EOX, POX Analysator
multiWin Software	450-011.803	Steuer- und Auswertesoftware
autoX 36	450-126.412	Automatischer Probengeber für multi X 2500
APU sim	450-900.300	Automatische Probenvorbereitungseinheit
Set 100 Einwegröhrchen gefüllt, 18 x 6 mm	402-880.610	Aktivkohleröhrchen für die AOX-Bestimmung nach Säulenmethode

### Referenzen

DIN EN ISO 9562:2004 "Wasserbeschaffenheit – Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)"

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.

#### Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG  
Konrad-Zuse-Straße 1  
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70  
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com  
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: BW  
de · 05/2023

© Analytik Jena | Bilder ©: AdobeStock/Carolina (S. 1)