



Herausforderung

AOF-Bestimmung erfordert die Verbrennung der angereicherten Aktivkohle unter pyrohydrolytischen Bedingungen und damit ein spezielles Aufschlusssystem mit Wasserdosiereinheit.

Lösung

Mit ICprep kann eine vollständige Umsetzung aller organischen Fluorverbindungen sichergestellt werden. Das thermische Aufschlusssystem gewährleistet die geregelte Wasserzufuhr für den Verbrennungsprozess.

Zielpublikum

Industrielle Wasser- und Abwasserlabore, Überwachungsbehörden für Umwelt- und Naturschutz, Auftragslabore für Umweltanalytik

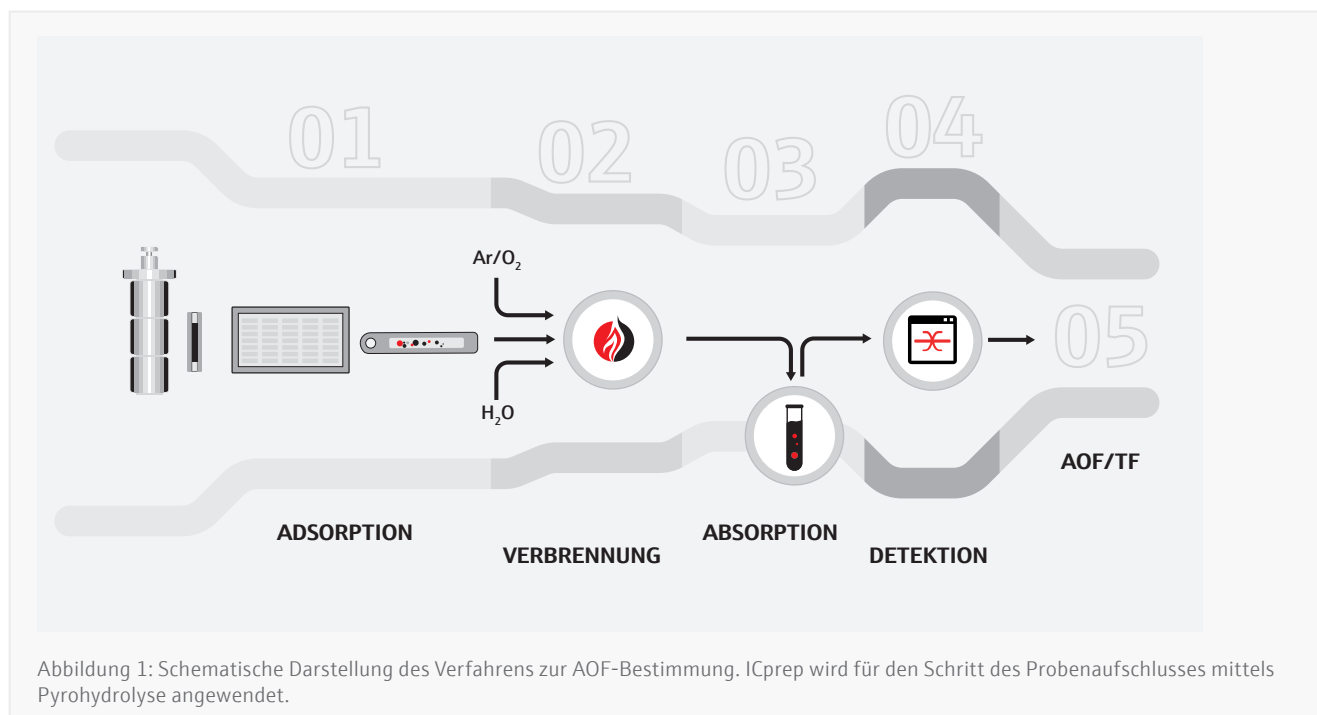
Probenaufschluss für die AOF-Bestimmung gemäß DIN 38409-59

Einleitung

Der Parameter AOF – Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor – repräsentiert neben fluorierten Arznei- und Pflanzenschutzmitteln vor allem die große Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). PFAS sind in unserer Umwelt inzwischen allgegenwärtig. Sie sind persistent und aufgrund ihrer großen Anzahl und Vielfalt als Einzelstoffe in ihrer Gesamtheit nicht erfassbar, was ein Umweltmonitoring erschwert. Ein Summenparameter wie AOF kann hier einen wertvollen Beitrag leisten. Die Bestimmung des AOF in Wasserproben (Abwässer, Oberflächengewässer, Grundwässer, etc.) liefert damit wichtige Entscheidungshilfen für weiterführende Untersuchungen in der PFAS-Einzelstoffanalytik. In der Summenparameteranalytik bedarf es immer der Festlegung konkreter, standardisierter Bedingungen, unter denen das Bestimmungsverfahren durchgeführt wird. Den Rahmen für die Bestimmung des Konventionsparameters AOF bildet hierbei die DIN 38409, Teil 59. Das Verfahren zur AOF-Bestimmung basiert im ersten Schritt auf der Anreicherung fluororganischer Verbindungen an Aktivkohle.

Anschließend folgt eine Verbrennung bei $\geq 950^\circ\text{C}$ in einer Sauerstoffatmosphäre mit konstanter Zufuhr von Wasser (Pyrohydrolyse). Die nachfolgende Detektion der gebildeten Fluorid-Ionen erfolgt mittels Ionenchromatographie. Dabei können Verbrennung und Detektion getrennt in zwei voneinander entkoppelten Geräten erfolgen. Somit können alle Öfen/Hochtemperaturaufschlusssysteme, die eine geregelte Wasserdosierung während der Verbrennung gestatten und die Absorption der Messgase in einer wässrigen Vorlage ermöglichen, für die AOF-Bestimmung eingesetzt werden. So zum Beispiel auch speziell für die Pyrohydrolyse aufgerüstete AOX-Analysatoren oder das in der vorliegenden Applikationsschrift beschriebene ICprep-System. Die Trennung von Aufschluss und Detektion erhöht die Anwendungsflexibilität und Auslastung gegebenenfalls bereits vorhandener Systeme. Das Verfahren gemäß DIN 38409-59 ist anwendbar ab einer AOF-Konzentration von $\geq 2\text{ }\mu\text{g/l}$. Eine fehlende oder zu geringe Wassermenge während der Verbrennung kann zu Minderbefunden des AOF führen. Die nachfolgend

präsentierten AOF-Messungen wurden mit ICprep und einem unabhängig betriebenen Ionenchromatographen durchgeführt, um die normkonforme Eignung des Aufschlussystems für die Bestimmung des AOF zu demonstrieren.



Materialien und Methoden

Für die Bestimmung des AOF in wässrigen Standards und Wasserproben wurden drei Systeme eingesetzt:

- Probenvorbereitungssystem APU sim für die Anreicherung der Analyten an Aktivkohle
- Hochtemperatur-Aufschlussystem ICprep automatic für die Verbrennung der beladenen Aktivkohle-Säulen unter pyrohydrolytischen Bedingungen und für die Absorption des Messgases (HF) im integrierten Fraktionssammler
- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor zur Detektion der Fluorid-Ionen

Dank der Entkopplung von Verbrennung (ICprep) und Detektion (IC) konnten die jeweiligen Bestimmungsschritte zeitlich flexibel ohne Warte- oder Stillstandzeiten durchgeführt werden.

Proben und Reagenzien

- Standardlösungen AOF (4-Fluorbenzoesäure in Reinstwasser) mit 5, 10, 25, 50 und 100 µg/l AOF
- 3 Wasserproben: Zwei Oberflächenwässer und ein Abwasser

Probenvorbereitung

Die Anreicherung der organischen Fluorverbindungen erfolgte gemäß DIN 38409-59 mittels Säulenmethode. Die Analysenproben für die AOF-Bestimmung wurden zunächst durch die Zugabe von 0,5 ml NaNO₃-Stammlösung (2 mol/l NaNO₃) zu jeweils 100 ml der nicht angesäuerten Original-Proben hergestellt. Anschließend wurden die Analysenproben mit Hilfe der APU sim an speziellen, blindwertarmen AOF-Aktivkohlesäulen adsorbiert. Der Waschvorgang zur Verdrängung anorganischer Fluorverbindungen erfolgte im Anschluss automatisch mit 25 ml einer 0,01 mol/l NaNO₃-Waschlösung. Weitere Angaben zur Anreicherung an Aktivkohle können der Applikationsschrift „Probenvorbereitung für die Bestimmung des AOF in Wässern nach DIN 38409-59“ entnommen werden.

Geräte- und Methodenparameter

Die entsprechend vorbereiteten Aktivkohle-Säulen wurden auf dem Probenblett der ICprep automatic platziert und automatisch der Verbrennung zugeführt. Die Probenverbrennung fand in einem zweistufigen Prozess statt: Im ersten Schritt wurden die flüchtigen Probenbestandteile in einem Innergasstrom verdampft, gefolgt von der Verbrennung der gebildeten gasförmigen Produkte in einer sauerstoffreichen Atmosphäre. In der zweiten Prozessphase wurden alle verbleibenden Probenbestandteile in reinem Sauerstoff quantitativ mineralisiert und zu HF umgesetzt. Hierbei sorgte der integrierte Flammensensor für eine sichere und vollständige Verbrennung. Der Flammensensor macht eine zeitaufwändige Methodenentwicklung und Erstellung von Probenzuführungsparametern überflüssig, seine Vorteile kommen vor allem auch bei komplexeren festen und flüssigen Proben zum Tragen. Während des gesamten Verbrennungsprozesses sorgte eine hochauflösende Spritzenpumpe für eine definierte und konstante Wasserdosierung. Der gasförmige Analyt HF wurde in einer wässrigen Lösung absorbiert. Diese Absorberlösung wurde ebenfalls mit Hilfe einer Spritzenpumpe in ein

Tabelle 1: Prozessparameter ICprep automatic

Parameter	Einstellung ICprep automatic
Ofentemperatur	1.050 °C
O ₂ Haupt-Fluss	300 ml/min
Ar Fluss (1. Phase)	150 ml/min
O ₂ Fluss (2. Phase)	150 ml/min
Nachverbrennungszeit	300 s
Wasserdosierung	0,2 ml/min
Absorbervorlage	2 ml
Nachspülvolumen	1 ml

Sammelgefäß (15 ml-Zentrifugenröhrchen) des integrierten Fraktionssammlers vor Beginn der Messung vorgelegt. Integrierte Spülprozesse sorgten für eine vollständige Überführung der Analyten und für verschleppungsfreies Arbeiten.

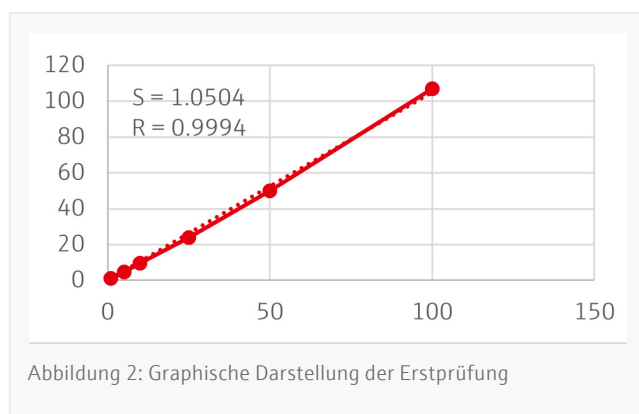
Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde zunächst eine Erstprüfung des ICprep-Systems nach DIN 38409-59 vorgenommen, um die prinzipielle Eignung zu demonstrieren. Hierfür wurden fünf AOF-Kontrollösungen mit den AOF-Konzentrationen 5 µg/l, 10 µg/l, 25 µg/l, 50 µg/l und 100 µg/l an Aktivkohle angereichert, im Anschluss in der ICprep verbrannt und mittels IC analysiert.

Die Ergebnisse der Erstprüfung sind in Tabelle 2 zusammengefasst und stellen jeweils den Mittelwert aus drei Einzelmessungen des untersuchten Konzentrationsniveaus dar.

Tabelle 2: Ergebnisse der Erstprüfung

Probenbezeichnung	Mittelwert AOF [µg/l], blindwertkorrigiert	RSD [%]
AOF-Standard 5 µg/l	4,7	2,4
AOF-Standard 10 µg/l	9,5	3,4
AOF-Standard 25 µg/l	24	4,4
AOF-Standard 50 µg/l	50	6,5
AOF-Standard 100 µg/l	107	2,9



Die Norm DIN 38409-59^[1] legt für die Erstprüfung des Systems folgende Kriterien fest: Steigung (S) = 0,9 bis 1,1; Korrelationskoeffizient (R) $\geq 0,99$. Abbildung 2 veranschaulicht, dass beide Anforderungen vom ICprep-System und der nachfolgenden Detektion erfüllt werden. Betrachtet man die relativen Standardabweichungen (RSD) für die einzelnen Konzentrationsniveaus, die jeweils aus drei Einzelmesswerten errechnet wurden, liegen diese bis auf eine Ausnahme deutlich unter 5 %.

Die Analysenergebnisse aller untersuchten Proben sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der AOF-Bestimmung

Probenbezeichnung	AOF [$\mu\text{g/l}$], Messung 1	AOF [$\mu\text{g/l}$], Messung 2	AOF [$\mu\text{g/l}$], Messung 3	AOF [$\mu\text{g/l}$], Mittelwert	SD [$\mu\text{g/l}$]
Blindwert	1,1	0,69	0,67	0,82	0,24
Oberflächenwasser 1	1,4	1,6	1,1	1,4	0,25
Oberflächenwasser 2	1,7	1,9	2,3	2,0	0,30
Abwasser	7,5	8,1	7,4	7,7	0,38
Kontrolllösung	4,9	4,6	4,6	4,7	0,17

Blindwerte sollten arbeitstäglich zu Beginn einer Messserie bestimmt werden. Die Standardmethode DIN 38409-59 schreibt hier keine spezifischen Anforderungen fest, merkt aber an, dass in der Praxis AOF-Blindwerte im Bereich von 1 $\mu\text{g/l}$ erzielt werden können. Mit dem hier erzielten Blindwert-Mittelwert von 0,82 $\mu\text{g/l}$ kann diese Aussage bestätigt werden. Anzumerken ist weiterhin, dass der Beitrag des Geräteblindwertes zum Blindwert des Gesamtverfahrens in der Regel vernachlässigbar klein ist. Zum Verfahrensblindwert tragen vor allem die für die Probenanreicherung eingesetzten Materialien (Aktivkohle) wesentliche Anteile bei.

Für die arbeitstägliche Analyse einer AOF-Kontrolllösung innerhalb des zu erwartenden Konzentrationsbereiches der Proben gilt gemäß DIN 38409-59, dass sich der erhaltene AOF-Wert und der theoretische Wert unterhalb von 20 $\mu\text{g/l}$ um maximal 2 $\mu\text{g/l}$ unterscheiden dürfen. Der gemessene AOF-Wert der 5 $\mu\text{g/l}$ Kontrolllösung betrug 4,7 $\mu\text{g/l}$ und erfüllt somit dieses Kriterium.

Analysenergebnisse sind laut Norm dann verwertbar, wenn deren Differenz nicht mehr als 2 $\mu\text{g/l}$ im Bereich unterhalb von 20 $\mu\text{g/l}$ AOF beträgt. Sämtliche hier aufgeführte Probenmesswerte werden dieser Anforderung gerecht. Die erzielten Standardabweichungen (SD) sind für den Konzentrationsbereich unterhalb von 20 $\mu\text{g/l}$ AOF sehr gering.

Insgesamt belegen sämtliche Messergebnisse, dass mit Hilfe des Aufschlussystems ICprep die Grundlage für belastbare und reproduzierbare AOF-Ergebnisse gelegt werden kann.

Zusammenfassung

Der Aufschluss für die AOF-Bestimmung gemäß DIN 38409-59 ist mit Hilfe der ICprep zeit- und kosteneffizient durchführbar. Gerade bei geringerem Probenaufkommen, welches die Anschaffung eines preisintensiven gekoppelten CIC-Systems (Combustion-Ion Chromatography) noch nicht rechtfertigt, kann der separate pyrohydrolytische Aufschluss eine kostengünstige Alternative darstellen, insofern ein bereits vorhandener Ionenchromatograph hierdurch eine höhere Auslastung erfährt. Auch hinsichtlich der Bestimmung sehr kleiner AOF-Konzentrationen und der Erzielung niedriger Blindwerte weisen getrennte Systeme gegenüber gekoppelten Systemen (CIC) keinen Nachteil auf, was die erzielten Messwerte belegen.

Neben der ICprep kann der beschriebene Aufschluss auch mit einem AOX-Analysator multi X 2500 oder einem Elementaranalysator multi EA 5X00 durchgeführt werden, wenn diese mit einem entsprechenden Kit für die Pyrohydrolyse und Absorption ausgerüstet werden. So können auch diese Analysatoren für die AOF-Bestimmung nutzbar gemacht und die Auslastung damit gesteigert werden.



Abbildung 3: ICprep automatic mit APU sim

Selbstverständlich können mit einem ICprep System auch vorbereitete Wasserproben für die Bestimmung des AOCl, AOBr oder AOI gemäß DIN 38409-59 aufgeschlossen werden. Ebenso ist die Verwendung eines Keramik-Verbrennungsrohres möglich.

Tabelle 4.1: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien - automatisierte Lösung

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
APU sim	450-900.300	Probenvorbereitungssystem für die Bestimmung von AOF, AOCl, AOBr, AOI und AOX sowie für deren SPE-Varianten nach Säulenmethode
ICprep automatic	450-300.102	Flexibles System für den Probenaufschluss mittels pyrohydrolytischer Hochtemperatur-Verbrennung
Solid kit für MMS	450-300.034	MMS-Zubehör für die automatisierte Dosierung von Feststoffen
Schiffchensensor	450-889.204	Sensor für den MMS für zusätzliche Sicherheit bei der Analyse von Proben mit erhöhter Salzlaster
multiWin Software	450-011.803	Steuersoftware
Aktivkohlesäulen für die AOF-Bestimmung 18 mm x 6 mm	402-880.616	Set mit 100 Einwegröhrchen für AOF 18 x 6 mm, gefüllt

Tabelle 4.2: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien – Erweiterung eines bestehenden Analysesystems

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
APU sim	450-900.300	Sample preparation system for the determination of AOF, AOCl, AOBr, AOI and AOX by column method
Erweiterungskit ICprep basic	450-300.110	Kit zur Erweiterung eines multi X 2500 oder multi EA 5X00 zur Probenvorbereitung für feste, flüssige, EOF- und AOF-Proben nach pyrohydrolytischer Hochtemperaturverbrennung, Absorption und Sammlung der gebildeten Reaktionsgase für weitere Analyseschritte
Erweiterungskit ICprep automatic	450-300.111	
multiWin 5 Upgrade	450-011.804	Upgrade einer existierenden multiWin-Version, für die Nutzung der ICprep Funktion
Aktivkohlesäulen für die AOF-Bestimmung 18 mm x 6 mm	402-880.616	Set mit 100 Einwegröhrchen für AOF 18 x 6 mm, gefüllt

Referenzen

- [1] DIN 38409-59, Oktober 2022, „Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59)“

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.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

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 · 07/2025

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: Unsplash/Mark McGregor