



Application Note AN-CIC-034

Analyse rapide des AOX dans les eaux par CIC

Mesure de l'AOC_l, de l'AOC_{Br}, de l'AOC_I et de l'AOC_F conformément à DIN 38409-59 et ISO 18127

AOX (adsorbable organically bound halogens) est un paramètre complexe couvrant la somme des composés organiques halogénés adsorbables sur le charbon actif. Un grand nombre de ces organohalogénés et de leurs produits de dégradation présentent des risques graves pour la santé humaine et l'environnement [1-4]. Leur surveillance est essentielle pour garantir une qualité d'eau appropriée, pour tracer leurs sources ou pour étudier l'efficacité des techniques d'élimination des AOX dans les processus de traitement de l'eau. Historiquement, les AOX étaient déterminés par titrage microcoulométrique après adsorption d'échantillons d'eau sur du charbon actif et combustion ultérieure

(DIN EN ISO 9562 ou EPA 1650) [1,2]. Par définition, sur la base de la configuration technique, l'AOX était composé du chlore (AOCl), du brome (AOBr) et de l'iode (AOI) adsorbables liés organiquement - mais pas du fluor (AOF) - en tant que paramètre global et non en tant que fractions individuelles. Les normes **DIN 38409-59 et ISO 18127** décrivent toutes deux une procédure validée d'adsorption et d'analyse par **chromatographie ionique de combustion (CIC)** pour déterminer l'AOCl, l'AOBr, l'AOI, l'AOF et la **somme des paramètres CIC-AOX(Cl)**. Cette note d'application explique la méthode CIC utilisée pour répondre aux exigences de ces normes pour l'analyse de l'AOCl, de l'AOBr, de l'AOI, de l'AOF et de l'AOX.

EXPERIMENTAL

Cette application se concentre sur l'approche expérimentale de l'analyse AOX. Des informations plus détaillées peuvent être trouvées dans la littérature Metrohm ([WP-081](#), [AN-CIC-033](#) - spécifiquement sur l'AOF). L'ensemble des données de validation de la norme DIN 38409-59 est disponible sur la page web de la [Water Chemistry Society](#).

La procédure globale de préparation des échantillons, c'est-à-dire la préconcentration et l'adsorption des halogènes organiquement liés, ressemble à celle de la norme DIN EN ISO 9562, car l'adsorption sur le charbon actif est un point clé pour les deux méthodes (**figure 1**). Alors que pour l'AOF, il est essentiel que les échantillons soient neutres pour éviter l'adsorption du fluor inorganique sur le charbon actif, l'acidification de l'échantillon est obligatoire pour les autres

halogènes organiquement liés, comme pour la norme DIN EN ISO 9562. Pour la détermination du CIC-AOX(Cl) (c'est-à-dire AOCl, AOBr et AOI), les échantillons doivent être acidifiés avec de l'acide nitrique jusqu'à un pH <2 avant la préconcentration (**tableau 1**).

L'adsorption des halogènes organiquement liés est traitée de manière semi-automatique à l'aide du système APU sim d'Analytik Jena (**Figure 1**). Deux colonnes remplies de charbon actif (au moins 50 mg dans chaque colonne) sont connectées en série et 100 ml d'échantillon sont passés à travers. Les halogènes organiquement liés s'adsorbent sur le charbon actif (en utilisant des colonnes jetables dédiées à la détermination de l'AOF et de l'AOX, **Tableau 1**), tandis que les halogènes inorganiques sont éliminés par rinçage (**Figure 1**).

Une fois la préparation semi-automatique de l'échantillon terminée, le contenu complet des deux colonnes d'adsorption est transféré dans une ou deux cuves en céramique séparées pour l'analyse CIC. La combustion se produit à des températures supérieures à 950 °C en présence d'argon et d'oxygène (**figure 1**). Pour la combustion pyrohydrolytique, un courant d'eau est essentiel car il convertit les halogènes en leurs formes hydrogénées. Le chlore, le brome, l'iode et le fluor sont volatilisés lors de l'étape de combustion, transportés dans la solution de l'absorbeur (eau ultrapure) à l'aide d'un flux gazeux d'argon/oxygène et transférés dans la phase liquide (**figure 1**). Les dosinos garantissent une manipulation automatisée précise des liquides, par

exemple le transfert de l'échantillon aqueux dans l'IC pour l'analyse, ou le flux d'eau essentiel pour la combustion pyrohydrolytique.

La séparation chromatographique ionique est réalisée sur une colonne Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 en combinaison avec la colonne A Supp 5 Guard/4.0. L'AOF (comme F) s'élue en moins de 7 minutes tandis que l'AOX (c'est-à-dire Br, Cl et I) s'élue en moins de 25 minutes (**Figure 2**). L'étalonnage automatique du système avec MiPT (Metrohm intelligent Partial-Loop Injection Technique) est réalisé à l'aide d'anions inorganiques étalons pour le fluorure, le chlorure, le bromure et l'iodure (solutions étalons de 1 g/L, TraceCert® de Sigma-Aldrich).

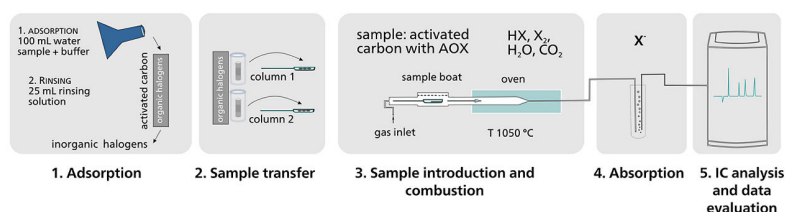


Figure 1. Schéma de la procédure d'analyse des AOX (WP-081) et des AOF (AN-CIC-033). La première étape est l'adsorption réalisée avec l'APU sim (Analytik Jena) pour l'adsorption semi-automatique et standardisée d'un maximum de six échantillons en parallèle. Après la deuxième étape de transfert de l'échantillon dans les bateaux de combustion, l'échantillon est automatiquement brûlé (étape 3, module de combustion d'Analytik Jena composé d'un four de combustion avec Auto Boat Drive (ABD) et d'un passeur automatique d'échantillons (MMS 5000)). Au cours de la quatrième étape, les halogènes volatilisés sont transportés vers la solution d'absorption par un flux de gaz (module d'absorption 920). La dernière étape (5) est l'analyse automatique de l'AObR, de l'AOCI et de l'AOL, ou de l'AOF avec l'IC (930 Compact IC Flex), y compris l'évaluation des données. L'ensemble du processus CIC est entièrement automatisé et contrôlé par le logiciel MagIC Net de Metrohm.

Tableau 1. Paramètres de préparation des échantillons AOF et AOX (AOCl, AOBr et AOI).

	AOF	AOCl, AOBr, AOI
pH	Neutralisé	Acidifié à un pH <2 avec de l'acide nitrique
Tampon	0.5 mL Nitrate de sodium 2 mol/L	0,5 mL de nitrate de sodium 2 mol/L, acidifié avec de l'acide nitrique
Volume de l'échantillon		100 mL
		25 mL
Solution de rinçage	0,01 mol/L nitrate de sodium	Nitrate de sodium 0,01 mol/L, acidifié avec de l'acide nitrique
Colonnes d'absorption	Deux tubes de charbon actif (jetables, de Analytik Jena)	
	402-880.616	402-880.610
Débit APU sim		3 mL/min

Les contrôles de performance des déterminations AOF et AOX et de la série d'étalons pour la détermination de la LD (**tableau 2**) sont effectués à l'aide de solutions étalons de référence organiques de concentrations variables (acide 4-fluorobenzoïque, acide 4-chlorobenzoïque, acide 4-bromobenzoïque et acide 4-iodobenzoïque), traitées de la même manière que les échantillons.

RÉSULTATS

Les concentrations individuelles pour AOCl, AOBr, AOI et AOF sont calculées selon l'**équation 1**. Un paramètre de somme pour les AOX (CIC-AOX(Cl)) est calculé à l'aide de l'**équation 2**. Toutefois, en raison de la nouveauté de cette approche validée, CIC-AOX(Cl) n'a pas encore remplacé AOX dans les réglementations relatives à l'eau ou aux eaux usées.

La procédure de détermination des AOX étant relativement complexe, il est essentiel de disposer de bateaux d'échantillonnage et de charbon de bois spécifiques (c'est-à-dire de matériaux exempts de fluorure pour l'AOF, **tableau 1**) et d'effectuer des mesures à blanc pour garantir un faible bruit de fond et une correction appropriée du blanc (**équation 1**).

Les matériaux dédiés et l'analyse sensible des halogènes avec une détection de conductivité supprimée permettent d'obtenir de faibles valeurs à blanc. Les valeurs à blanc n'étaient mesurables que pour le fluorure et le chlorure (**tableau 2**). Les exigences de la norme DIN 38409-59 sont remplies - en fait, la procédure globale est encore plus sensible.

$$c(X_{ads}) = \left(c(X^-)_{IC} * \frac{V_{Abs}}{V_{Smpl}} \right) - \left(c(X_{BW}^-)_{IC} * \frac{V_{AbsBW}}{V_{SmplBW}} \right)$$

Equation 1.

$c(X_{ads})$	Concentration massique des halogènes individuels adsorbables liés à des composés organiques (avec X = Cl, Br, I et F) en µg/L.
$c(X)$	Concentration en halogènes dans la solution d'absorption de l'échantillon en µg/L (avec X = Cl, Br, I et F) en µg/L
V_{Abs}	Volume final de la solution d'absorption en L
V_{Smpl}	Volume de l'échantillon utilisé pour l'adsorption ; toujours 0,1 L
$c(X_{BW}^-)$	Concentration en halogènes dans la solution d'absorption du blanc en µg/L.
V_{AbsBW}	Volume final de la solution d'absorption du blanc en L
V_{SmplBW}	Volume de la solution à blanc utilisée pour l'adsorption ; toujours 0,1 L

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

Equation 2.

$c(CIC-AOX_{(Cl)})$	Concentration totale des halogènes organiquement liés adsorbables en µg/L en tant que concentration massique basée sur le chlorure.
---------------------	---

Au cours du processus de validation du DIN, plusieurs échantillons d'eau ont été analysés par différents laboratoires utilisant des installations similaires

(rapport de validation : wasserchemische-gesellschaft.de).

Tableau 2. Blanc, LOD (limite de détection) et champ d'application de la norme DIN pour la détermination des halogènes adsorbables liés à des substances organiques. Les limites de détection sont déterminées conformément à la norme DIN 32645. Pour l'AOBr et l'AOI, les LD sont déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage car aucune valeur à blanc n'a été trouvée. Pour l'AOF et l'AOCl, la méthode du blanc a été appliquée (DIN 32645).

	Blanc (µg/L)	LOD (DIN 32645) (µg/L)	Champ d'application du DIN (µg/L)
AOF	1.1	0.38	≥2
AOCl	2.6	1.36	≥10
AOBr	0	0.24	≥1
AOI	0	0.47	≥1

Grâce à l'IC, il est désormais possible non seulement de déterminer le paramètre de la somme CIC-AOX(Cl), mais aussi de mesurer les fractions individuelles

contribuant aux teneurs en AOX (Figure 2, [WP-081](#)) et d'évaluer l'AOF ([AN-CIC-033](#)).

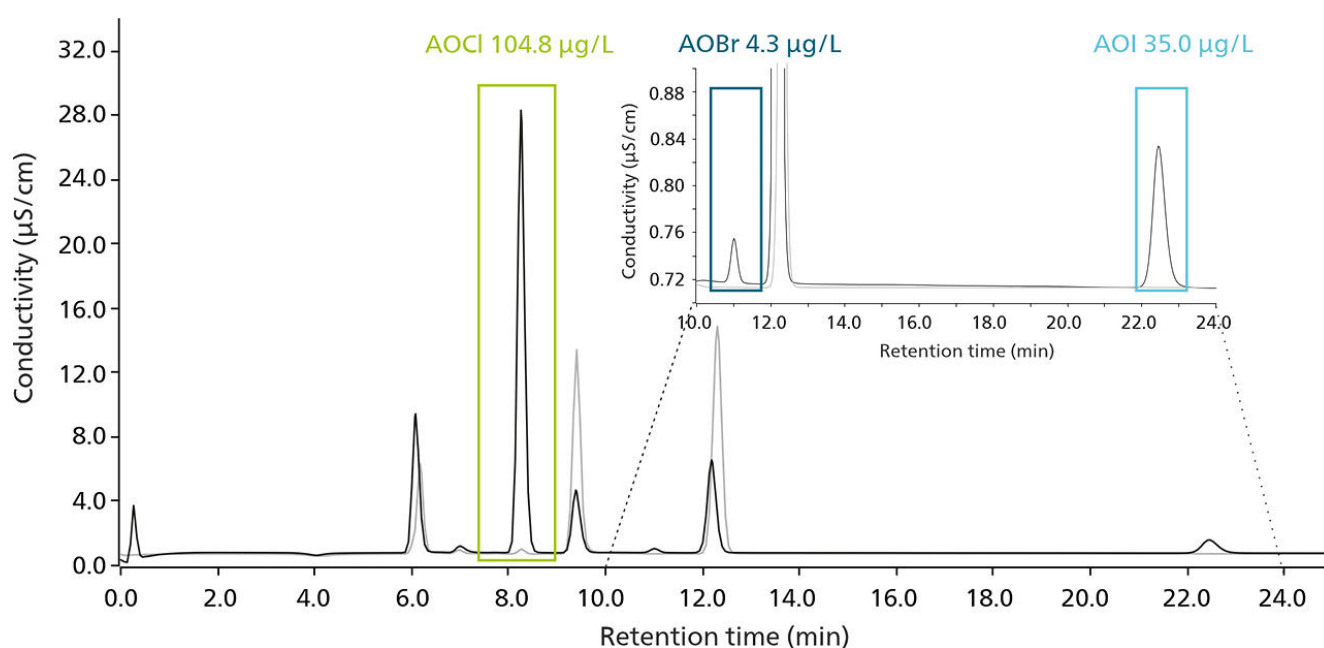


Figure 2. Superposition du chromatogramme du blanc et d'un échantillon d'eau usée pour la détermination de l'AOCl, de l'AOBr et de l'AOI mesurés à partir de la colonne d'absorption n° 1. Pour calculer la concentration massique des fractions AOX individuelles, la correction du blanc a été effectuée selon l'équation 1. Aucun halogène n'a été adsorbé sur la colonne #2, révélant l'efficacité de rétention des AOX sur la colonne #1.

CONCLUSION

Dans l'ensemble, la procédure validée bénéficie d'une manipulation facile, directe et standardisée, d'une détermination précise des analytes, d'un calcul automatique des résultats et d'une installation à faible maintenance, réalisée par un seul fabricant.

Un avantage significatif des normes DIN 38409-59 et ISO 18127 est qu'elles permettent de déterminer les halogènes adsorbables liés organiquement en tant que paramètres de somme individuels, c'est-à-dire AOCl, AOBr, AOI, ainsi que AOF (un paramètre de sélection pour les PFAS "totaux")., [AN-CIC-033](#)). L'automatisation (par exemple, la production automatisée d'éluant, MiPT, les fonctions intelligentes et logiques de MagIC Net) améliore la répétabilité, la précision et la fiabilité des résultats, fait gagner un

temps précieux au laboratoire pour la manipulation des liquides, la préparation des étalons et des éluants, et permet une analyse 24 heures sur 24, 7 jours sur 7 - ce dont tout laboratoire, qu'il soit de recherche, de routine ou gouvernemental, peut tirer profit.

Le monde des halogènes organiquement liés est si varié que la somme de ces paramètres permet d'obtenir des informations sur les points chauds, les voies de transport, mais aussi les régions particulièrement vulnérables de manière très simple, tandis qu'une analyse ciblée complexe, si elle existe, peut résoudre les halogènes organiquement liés individuels pour des recherches plus approfondies par la suite.

REFERENCES

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.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

Metrohm France
13, avenue du Québec - CS
90038
91978 VILLEBON
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



Metrosep A Supp 5 - 250/4,0

La colonne de séparation haute performance de la maison Metrohm dispose d'un très grand nombre de plateaux pour les opérations de séparation les plus exigeantes. Même les problèmes de séparation complexes peuvent être résolus facilement et de manière reproductible grâce à la colonne Metrosep A Supp 5 - 250/4.0. La haute capacité de cette colonne permet par ex. la détection de 1 µg/L de bromate en présence de 150 mg/L de chlorure sans aucune préparation des échantillons. Le spectre des applications possibles de cette colonne dépasse largement la seule détection des anions standard. La Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 est la colonne de choix lorsqu'il s'agit de contrôler avec fiabilité de hauts niveaux de pureté dans l'industrie des semi-conducteurs ou dans l'eau d'alimentation de chaudières dans les centrales électriques.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protège la colonne CI pour anions Metrosep A Supp 5 et 7 de manière fiable contre les contaminations provenant des échantillons et de l'éluant.

Cette précolonne contient le même matériau de séparation que la Metrosep A Supp 5, est comme elle fabriquée en PEEK et directement vissée sur la colonne de séparation correspondante, pratiquement sans volume mort, selon le système « On Column Guard ». La précolonne prolonge la durée de vie de la colonne analytique sans altérer pour ainsi dire sa performance de séparation chromatographique. Son prix avantageux et sa facilité de manipulation font que l'utilisation de la A Supp 5 Guard/4,0 est souvent recommandée.



Équipement CI : MiPT

Jeu d'accessoires pour le montage d'un Dosino pour Partial-Loop-Injection.



858 Professional Sample Processor – Pump

Le 858 Professional Sample Processor – Pump traite des échantillons de 500 μ L à 500 mL. Le transfert des échantillons s'opère soit au moyen de la pompe péristaltique bidirectionnelle à deux voies intégrée soit par un 800 Dosino.



930 Combustion IC PP (AJ)

Le 930 Combustion IC PP (AJ) permet l'analyse des halogènes et du soufre dans des échantillons combustibles de tout type à l'aide de la désagrégation par combustion (pyrohydrolyse) inline et détermination par chromatographie ionique consécutive (Combustion IC). Il comprend tous les composants nécessaires comme le Combustion Module d'Analytik Jena (2.136.0700), le 920 Absorber Module, le 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg et le logiciel MagIC Net. Le pack 930 Metrohm Combustion IC peut être complété d'un passeur d'échantillons pour échantillons solides ou liquides (Autosampler MMS 5000). L'analyse est intégralement automatisée, y compris l'injection et la désagrégation d'échantillon, et est entièrement contrôlée par MagIC Net.



Passeur d'échantillons MMS 5000 (AJ)

Le passeur d'échantillons Autosampler MMS 5000 (AJ) de Analytik Jena à utiliser avec le Combustion IC de Metrohm pour l'analyse complètement automatique des échantillons solides et liquides. Pour adapter le passeur d'échantillons multi-matrices modulaire au bon type d'échantillon, on doit utiliser le kit pour échantillons liquides (6.7303.000) ou le kit pour échantillons solides (6.7302.000).