



Application Note AN-CIC-034

Analisi rapida degli AOX nelle acque mediante CIC

Misurazione di AOCl, AOBr, AOI e AOF secondo DIN 38409-59 e ISO 18127

AOX (alogeni organicamente legati adsorbibili) è un parametro complesso che copre la somma dei composti organici alogenati adsorbibili su carbone attivo. Molti di questi organoalogeni e i loro prodotti di degradazione comportano gravi rischi per la salute umana e l'ambiente [1–4]. Monitorarli è essenziale per garantire un'adeguata qualità dell'acqua, per rintracciarne le fonti o per studiare l'efficienza delle tecniche di rimozione degli AOX nei processi di trattamento delle acque. Storicamente, l'AOX veniva determinato mediante titolazione microcoulometrica dopo adsorbimento di campioni di acqua su carbone attivo e successiva combustione (DIN EN ISO 9562 o

EPA 1650) [1,2]. Per definizione, in base alla configurazione tecnica, AOX era composto da cloro adsorbibile legato organicamente (AOCl), bromo (AOBr) e iodio (AOI), ma non fluoro (AOF), come parametro somma e non le sue singole frazioni. Sia la norma DIN 38409-59 che la norma ISO 18127 descrivono una procedura convalidata di adsorbimento e analisi tramite **cromatografia ionica a combustione (CIC)** per determinare AOCl, AOBr, AOI, AOF, e il parametro somma $CIC-AOX_{(Cl)}$. Questa Application Note applicativa spiega il metodo CIC utilizzato per soddisfare i requisiti di questi standard per l'analisi di AOCl, AOBr, AOI, AOF e AOX.

ANALISI

Questa applicazione è focalizzata sull'approccio sperimentale dell'analisi AOX. Informazioni più dettagliate possono essere trovate nella Metrohm literature ([WP-081](#), [AN-CIC-033](#) – in particolare su AOF). Il set di dati completo di validazione della norma DIN 38409-59 è disponibile sulla pagina web della [Water Chemistry Society webpage](#).

La procedura complessiva di preparazione del campione, ovvero la preconcentrazione e l'adsorbimento degli alogeni legati organicamente, è simile a quella della norma DIN EN ISO 9562, poiché l'adsorbimento su carbone attivo è un punto chiave per entrambi i metodi (Figura 1). Mentre per AOF è fondamentale che i campioni siano neutri per evitare l'adsorbimento di fluoro inorganico nel carbone attivo, l'acidificazione del campione è obbligatoria per gli altri alogeni legati organicamente, simile alla norma DIN EN ISO 9562. Per la determinazione $CIC-AOX_{(Cl)}$ (ovvero, AOCl, AOBr e AOI), i campioni devono essere acidificati con acido nitrico a pH <2 prima della preconcentrazione (Tabella 1).

L'adsorbimento degli alogeni legati organicamente viene gestito in modo semiautomatico utilizzando il sistema APU Sim di Analytik Jena (Figura 1). Due colonne riempite di carbone attivo (almeno 50 mg in ciascuna colonna) sono collegate in serie e vengono fatti passare 100 mL di campione. Gli alogeni legati

organicamente vengono adsorbiti nel carbone attivo (utilizzando colonne monouso dedicate per la determinazione di AOF e AOX, (Tabella 1), mentre gli alogeni inorganici vengono eliminati tramite risciacquo (Figura 1).

Una volta terminata la preparazione semiautomatica del campione, l'intero contenuto delle due colonne di adsorbimento viene trasferito in una o due navicelle ceramiche separate per l'analisi CIC. La combustione avviene a temperature superiori a 950 °C in presenza di argon e ossigeno (Figura 1). Per la combustione piroidrolitica, un flusso d'acqua è essenziale poiché converte gli alogeni nelle loro forme idrogeno. Cloro, bromo, iodio e fluoro vengono volatilizzati nella fase di combustione, trasportati nella soluzione assorbente (acqua ultrapura) con un flusso di gas argon/ossigeno e trasferiti nella fase liquida (Figura 1). I Dosino garantiscono una gestione precisa e automatizzata dei liquidi, ad esempio il trasferimento del campione acquoso nell'IC per l'analisi o il flusso d'acqua essenziale per la combustione piroidrolitica.

La separazione cromatografica ionica viene ottenuta su una colonna Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 in combinazione con A Supp 5 Guard/4.0. AOF (come F) eluisce in meno di 7 minuti mentre AOX (ovvero Br, Cl e I) eluisce in meno di 25 minuti (Figura 2). La calibrazione automatica del sistema con MiPT

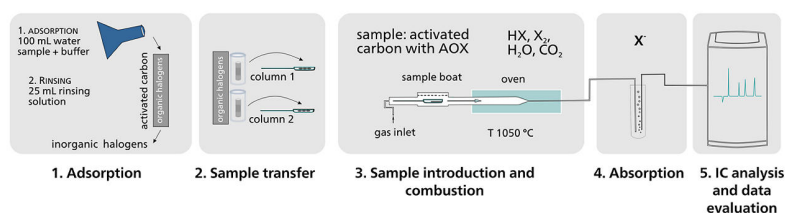


Figure 1. Schema della procedura per l'analisi AOX (WP-081) e AOF (AN-CIC-033). Il primo passo è l'adsorbimento eseguito con l'APU sim (Analytik Jena) per l'adsorbimento semiautomatico e standardizzato di un massimo di sei campioni in parallelo. Dopo la seconda fase di trasferimento del campione nelle navicelle di combustione, il campione viene bruciato automaticamente (fase 3, modulo di combustione di Analytik Jena costituito da un forno di combustione con Auto Boat Drive (ABD) e un autocampionatore (MMS 5000)). Nella quarta fase, gli alogeni volatilizzati vengono trasportati alla soluzione assorbente tramite un flusso di gas (920 Absorber Module). L'ultimo passaggio (5) è l'analisi automatica di AOB_r, AOCl e AOI o di AOF con l'IC (930 Compact IC Flex) inclusa la valutazione dei dati. L'intero processo CIC è completamente automatizzato e controllato dal software MagIC Net di Metrohm.

Tabella 1. Parametri per la preparazione dei campioni AOF e AOX (AOCl, AOB_r e AOI).

	AOF	AOCl, AOB _r , AOI
pH	Neutralizzato	Acidificato a pH <2 con acido nitrico
Buffer	0,5 mL di nitrato di sodio 2 mol/L	0,5 mL 2 mol/L di nitrato di sodio, acidificato con acido nitrico
Sample volume	100 mL	
Rinsing solution	25 mL	
	0,01 mol/L di nitrato di sodio	0,01 mol/L di nitrato di sodio, acidificato con acido nitrico
Absorption columns	Due tubi di carbone attivo (monouso, di Analytik Jena)	
	402-880.616	402-880.610
Flow rate APU sim	3 mL/min	

I controlli delle prestazioni delle determinazioni AOF e AOX e delle serie standard per la determinazione del LOD (**Tabella 2**) vengono eseguiti utilizzando soluzioni standard di riferimento organiche con concentrazioni variabili (acido 4-fluorobenzoico, acido 4-clorobenzoico, acido 4-bromobenzoico e acido 4-iodobenzoico), trattati allo stesso modo dei campioni.

Poiché la procedura per la determinazione di AOX è piuttosto complessa, sono essenziali barche campione e carbone dedicati (ovvero materiali privi di fluoruro per AOF, **Tabella 1**) e misurazioni del bianco per garantire un fondo basso e un'appropriata correzione del bianco (**Equazione 1**).

RISULTATI

Le singole concentrazioni di AOCl, AOBr, AOI e AOF vengono calcolate secondo l'**equazione 1**. Un parametro somma per AOX (CIC-AOX_(Cl)) viene calcolato utilizzando l'**equazione 2**. Tuttavia, a causa della novità di questo approccio convalidato, CIC-AOX_(Cl) non ha ancora sostituito AOX nelle normative sull'acqua o sulle acque reflue.

I materiali dedicati e l'analisi sensibile degli alogeni con rilevamento della conduttività soppressa determinano valori di bianco bassi. I valori del bianco erano misurabili solo per fluoruro e cloruro (**Tabella 2**). I requisiti della norma DIN 38409-59 sono soddisfatti, anzi la procedura complessiva qui è ancora più delicata.

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

Equazione 1.

$c(X_{ads})$	Concentrazione in massa dei singoli alogeni adsorbibili legati organicamente (con X = Cl, Br, I e F) in µg/L
$c(X)$	Concentrazione di alogeni nella soluzione di assorbimento del campione in µg/L (con X = Cl, Br, I e F) in µg/L
V_{Abs}	Volume finale della soluzione di assorbimento in L
V_{Smpl}	Volume del campione utilizzato per l'adsorbimento; sempre 0,1 l
$c(X)_{BW}$	Concentrazione di alogeno nella soluzione di assorbimento del bianco in µg/L
V_{AbsBW}	Volume finale della soluzione di assorbimento del bianco in L
V_{SmplBW}	Volume della soluzione in bianco utilizzata per l'adsorbimento; sempre 0,1 l

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

Equation 2.

$c(CIC-AOX_{(Cl)})$	Concentrazione somma degli alogeni adsorbibili legati organicamente in µg/L come concentrazione di massa basata sul cloruro
---------------------	---

Durante il processo di validazione DIN, sono stati analizzati diversi campioni di acqua provenienti da diversi laboratori utilizzando configurazioni simili

(report di validazione: wasserchemische-gesellschaft.de).

Tabella 2. Bianco, LOD (limite di rilevamento) e ambito DIN per la determinazione di alogeni adsorbibili legati organicamente. I LOD sono determinati secondo la norma DIN 32645. Per AOB_r e AOI, i LOD sono determinati utilizzando la curva di calibrazione poiché non sono stati trovati valori del bianco. Per AOF e AOCl è stato applicato il metodo in bianco (DIN 32645).

	Blank (µg/L)	LOD (DIN 32645) (µg/L)	Scope of DIN application (µg/L)
AOF	1.1	0.38	≥2
AOCl	2.6	1.36	≥10
AOB _r	0	0.24	≥1
AOI	0	0.47	≥1

Utilizzando l'IC, è ora possibile non solo determinare il parametro somma CIC-AOX(Cl), ma anche misurare le

singole frazioni che contribuiscono al contenuto di AOX (**Figura 2**, [WP-081](#)) e valutare AOF ([AN-CIC-033](#)).

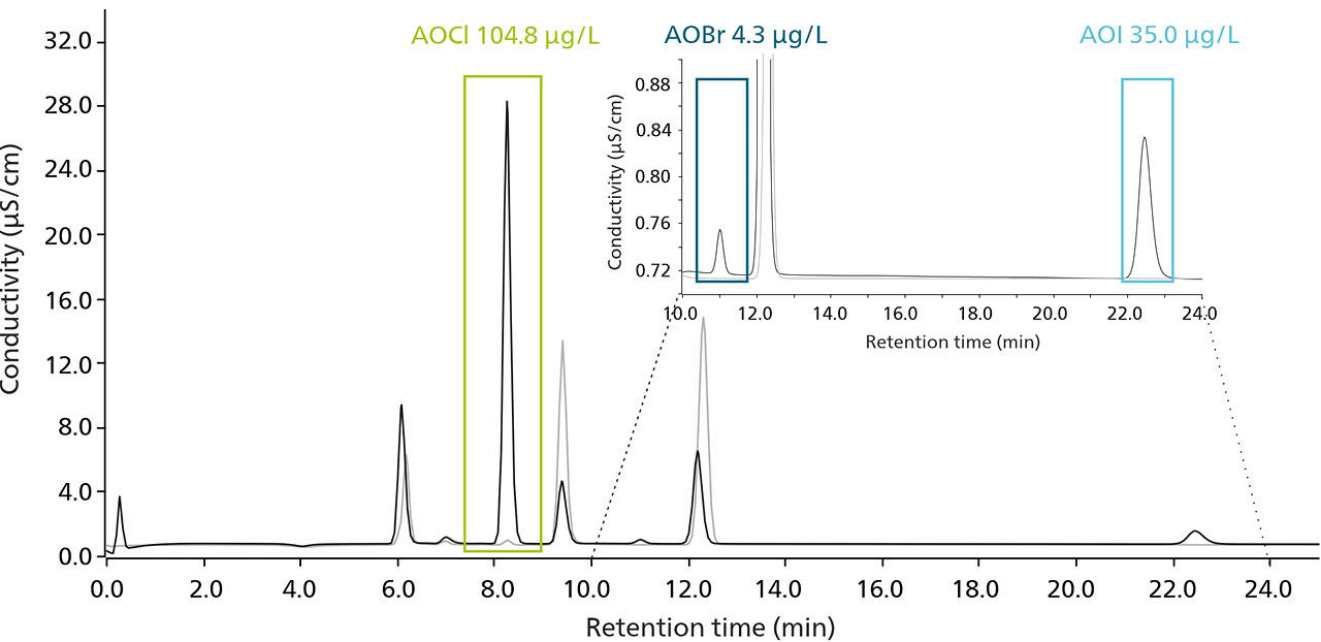


Figure 2. Sovrapposizione del cromatogramma del bianco e di un campione di acque reflue per la determinazione di AOCl, AOB_r e AOI misurati dalla colonna di assorbimento n. 1. Per calcolare la concentrazione di massa delle singole frazioni AOX, è stata eseguita la correzione del bianco secondo l'equazione 1. Nessun alogeno è stato adsorbito sulla colonna n. 2, rivelando l'efficienza di ritenzione per AOX sulla colonna n. 1.

CONCLUSIONE

Nel complesso, la procedura convalidata beneficia della sua gestione semplice, diretta e standardizzata, della determinazione precisa degli analiti, del calcolo automatico dei risultati e di una configurazione monoprodotto a bassa manutenzione.

Un vantaggio significativo delle norme DIN 38409-59 e ISO 18127 è che consentono la determinazione degli alogeni adsorbibili legati organicamente come parametri di somma individuale, cioè AOCl, AOBr, AOI, nonché AOF (un parametro di screening per «totale» PFAS, [AN-CIC-033](#)). L'automazione (ad esempio, produzione automatizzata dell'eluente, MiPT, funzionalità intelligenti e logiche di MagIC Net)

migliora la ripetibilità, l'accuratezza e l'affidabilità dei risultati, fa risparmiare tempo prezioso in laboratorio per la gestione dei liquidi, lo standard e la preparazione dell'eluente e consente analisi 24 ore su 24, 7 giorni su 7 – da cui ogni laboratorio, sia esso di ricerca, di routine o governativo, può trarre profitto.

Il mondo degli alogeni legati organicamente è così vario che questi parametri complessivi consentono di comprendere in modo molto semplice punti caldi, vie di trasporto, ma anche regioni particolarmente vulnerabili, mentre analisi mirate complesse, se non del tutto, possono risolvere singoli alogeni legati organicamente per profondità indagini successive.

RIFERIMENTI

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 Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Metrosep A Supp 5 - 250/4,0

La colonna di separazione ad alte prestazioni della Metrohm con un altissimo numero di piatti teorici per le più esigenti richieste di separazione. Con la Metrosep A Supp 5 - 250/4,0 possono essere risolti in modo facile e riproducibile anche complessi problemi di separazione. L'elevata capacità della colonna permette, per esempio, il rilevamento di 1 µg/L di bromato in presenza di 150 mg/L di cloruro senza alcuna preparazione del campione. Il campo di applicazione di questa colonna supera di gran lunga l'individuazione degli anioni standard. La A Supp 5 - 250/4,0 è la colonna per eccellenza quando si tratta di verificare in modo affidabile il rispetto degli standard di elevata purezza nel settore dei semiconduttori o dell'acqua di alimentazione nelle centrali elettriche.



Metrosep A Supp 5 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 5 Guard/4,0 protegge efficacemente la colonna anionica IC Metrosep A Supp 5 e 7 da contaminanti presenti nel campione o nell'eluente.

Contiene lo stesso materiale di separazione della colonna Metrosep A Supp 5, è anche questa in PEEK e viene montata direttamente sulla colonna di separazione per ridurre al minimo il volume morto ("On Column Guard System"). La precolonna estende la durata della colonna analitica e non ha praticamente alcun effetto sulle sue prestazioni di separazione cromatografica. Il prezzo accessibile e la facilità d'uso rendono vivamente raccomandato l'uso della A Supp 5 Guard/4,0.



Equipaggiamento IC: MiPT

Kit di accessori per il montaggio di un Dosino per l'iniezione a loop parziale.



858 Professional Sample Processor – Pump

L'858 Professional Sample Processor – Pump per il trattamento di campioni con volumi compresi tra 500 μ L e 500 mL. Il trasferimento del campione avviene attraverso la pompa peristaltica bidirezionale a doppio canale integrata o tramite un 800 Dosino.



930 Combustion IC PP (AJ)

Il 930 Combustion IC PP (AJ) consente l'analisi di alogeni e zolfo in campioni combustibili di ogni genere grazie alla digestione per combustione (piroidrolisi) in linea con successiva determinazione mediante cromatografia ionica (Combustion IC). Comprende tutti i componenti necessari, come il Combustion Module di Analytik Jena (2.136.0700), il 920 Absorber Module, il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg e il software MagIC Net. Il pacchetto 930 Metrohm Combustion IC può, all'occorrenza, essere completato con un Autosampler per campioni solidi o liquidi (Autosampler MMS 5000). L'intera analisi, incluso il campionamento e la gestione del campione, è completamente automatizzata e viene comandata interamente dal MagIC Net.



Autocampionatore MMS 5000 (AJ)

Autocampionatore MMS 5000 (AJ) di Analytik Jena per l'utilizzo con il Metrohm Combustion IC per l'analisi completamente automatica di campioni liquidi e solidi. Per adattare l'autocampionatore modulare multimatrice al tipo di campione corretto, è necessario utilizzare il kit liquidi (6.7303.000) o il kit solidi (6.7302.000).