

Applikationsschrift · AOF Probenvorbereitung



Herausforderung

Kann die Probenvorbereitung zur Bestimmung des AOF mit einem AOX-Probenvorbereitungssystem durchgeführt werden?

Lösung

Proben für die AOF-Bestimmung lassen sich mit einem semi-automatischen Probenvorbereitungssystem der APU-Serie vorbereiten, welches auch für die AOX- (AOCl-, AOBr- und AOI-) Probenvorbereitung genutzt werden kann.

Probenvorbereitung für die Bestimmung des AOF in Wässern nach DIN 38409-59

Einleitung

Der Begriff „Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor“ (AOF) umfasst alle organischen Fluorverbindungen, darunter vor allem per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS), die nach einem festgelegten Verfahren als summarische Stoffkenngröße bestimmt werden können. Die Stoffgruppe der PFAS umfasst mittlerweile über 4.700 Substanzen^[1], die in zahlreichen Alltagsprodukten enthalten sind, um ihnen spezielle Eigenschaften zu verleihen. So zum Beispiel wird ihr wasser-, schmutz- und ölabweisender Effekt bei der Herstellung von Textilien und Lebensmittelverpackungen genutzt. PFAS finden sich auch in Schaumlöschmitteln, Pestiziden, Medikamenten, in Skiwachsen und weiteren Schmierstoffen, sowie vielen weiteren Gebrauchsgütern. PFAS sind nicht-aromatische organische Moleküle, deren Wasserstoffatome vollständig oder teilweise durch Fluoratome ersetzt sind. All diese persistenten Substanzen werden auf natürlichem Wege nur sehr langsam und unvollständig abgebaut und reichern sich deshalb stetig

in der Umwelt an (Gewässer, Boden, Organismen, Nahrungskette). Für einige Vertreter der PFAS wurde für den Menschen die Toxizität geringster Mengen nachgewiesen. Entsprechend hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit Empfehlungen für eine maximale wöchentliche Aufnahmemenge ausgesprochen.^[1] PFOA (Perfluorooctansäure) und PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) sind die bekanntesten Vertreter der PFAS. Beide sind im Stockholmer Übereinkommen als POP (persistent organic pollutants - langlebige organische Schadstoffe) eingestuft und mit dem Ziel eines weltweiten Einsatzverbotes geregelt. Auf europäischer Ebene trifft dies für einige weitere Vertreter der PFAS zu.^[1] Aufgrund der Vielfalt der Substanzen und dem bislang unbekanntem Ausmaß ihrer Verbreitung und Auswirkung auf Mensch und Umwelt ist ein Monitoring dringend notwendig. Die hierfür benötigten analytischen Methoden müssen einerseits in der Lage sein, geringste Mengen nachzuweisen, andererseits erschwert

die Vielfalt der Einzelverbindungen die vollständige Erfassung aller Vertreter. Neben einer bereits etablierten Einzelstoffanalytik für lediglich eine Auswahl perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren über chromatographisch-massenspektrometrische Verfahren (HPLC-MS, HPLC-MS/MS) wird die Bedeutung eines unaufwändigen und zuverlässigen Screeningparameters immer größer. Hierfür bietet sich die Bestimmung des Summenparameters AOF an. AOF kann zur Überwachung der Wasserqualität eingesetzt werden. Die Bestimmung basiert auf der Festlegung relevanter Bedingungen, unter welchen organisch gebundenes Fluor an Aktivkohle adsorbiert und im Weiteren nachgewiesen wird. Das Verfahren stellt damit eine analytische Konvention dar. Der Anwendungsbereich deckt alle Wässer ab, von wenig belasteten Grundwässern bis hin zu Abwässern aller Art. Werden partikelhaltige Wässer untersucht, wird der an die Partikel gebundene AOF miterfasst. Grundlage des AOF-Bestimmungsverfahrens ist eine Anreicherung fluororganischer Verbindungen an Aktivkohle und deren anschließende Verbrennung bei Temperaturen $\geq 950\text{ °C}$ im sauerstoffhaltigen Gasstrom unter Zusatz von Wasser (= Hydrolyse). Hierbei erfolgt die Umsetzung organischer Fluorverbindungen zu Fluorwasserstoff (HF), welcher zunächst in wässriger Lösung absorbiert und mittels ionenchromatographischer Messung als Fluorid nachgewiesen wird. Parallel zur AOF-Bestimmung können nach diesem Verfahren auch AOCl, AOBr und AOI bestimmt werden. Die Methode ist auch unter dem Namen Combustion-Ionenchromatographie (CIC) bekannt. Eine direkte Kopplung des Verbrennungssystems mit dem Ionenchromatographen kann sich bei der Bestimmung von Spurengelalten als vorteilhaft erweisen, die Offline-Variante ist jedoch ebenso praktikabel. Nach der Probenahme hat vor allem die Probenvorbereitung und Anreicherung einen großen Einfluss auf die Qualität der Analyseergebnisse. Hierbei gilt es für den AOF einige Besonderheiten zu beachten.



Abb. 1: APUsim Probenvorbereitungssystem

Material und Methoden

Im Gegensatz zur Probenvorbereitung für die AOX-Analytik nach DIN EN ISO 9562^[2] werden Proben für die AOF-Bestimmung während oder unmittelbar nach ihrer Entnahme nicht mit HNO_3 auf $\text{pH} < 2$ angesäuert. Deshalb ist ihre Lagerdauer im Kühlschrank auch auf 5 Tage begrenzt, tiefgefroren (-18 °C) können die Proben bis zu 4 Wochen aufbewahrt werden. Es gilt die Empfehlung, Proben zügig nach der Entnahme zu analysieren.

Als Probenahmegefäße sind Glasflaschen geeignet. Soll die Probe zunächst tiefgefroren werden, kommen Kunststoffflaschen aus fluorfreiem Material (z.B. PP, PE) zum Einsatz. Die Gefäße sind in jedem Falle randvoll zu befüllen.

Eine Natriumsulfit-Zugabe, die üblicherweise bei der AOX-Bestimmung in Anwesenheit von aktivem Chlor praktiziert wird, erübrigt sich für den AOF. Als erster Verfahrensschritt für die AOF-Bestimmung folgt die Anreicherung an Aktivkohle. Bevorzugt wird hierfür die Säulenmethode eingesetzt. Ist die Partikelfracht der Probe sehr hoch bzw. eine Homogenisierung nicht möglich, kann auch auf die Schüttelmethode ausgewichen werden.

Reagenzien

- Aktivkohlesäulen für die AOF-Analytik (Jodzahl $> 1050\text{ mg/g}$)
- Nitratstammlösung für die AOF-Bestimmung (2 M NaNO_3)
- Nitratwaschlösung für die AOF-Bestimmung ($0,01\text{ M NaNO}_3$)
- Hochreines Wasser als Blindwertlösung
- 4-Fluorbenzoesäure-Lösungen zur Überprüfung des Gesamtverfahrens (Konzentrationen typischerweise zwischen 5 µg/l und 100 µg/l)

Probenvorbereitung

Die Analysenprobe für die AOF-Bestimmung wird durch Zugabe von $0,5\text{ ml NaNO}_3$ -Stammlösung zu 100 ml Original-Probe hergestellt. Falls die Probe verdünnt werden muss, soll hierfür nicht weniger als 5 ml der originalen Probe verwendet werden. Anschließend werden die Analysenproben mit Hilfe einer geeigneten Apparatur an Aktivkohle adsorbiert. Für diesen Verfahrensschritt soll gemäß Entwurf DIN 38409-59^[3] eine Pumpe genutzt werden, welche die Analysenprobe über vertikal in Serie angeordnete Aktivkohlesäulen fördert. Hierfür kann die Probenvorbereitungseinheit APUsim verwendet werden, die im Folgenden beschrieben wird.

Mit der APUsim können bis zu 6 Proben gleichzeitig bearbeitet werden. Hierfür stehen 3 unabhängig voneinander steuerbare Kanäle zur Verfügung, die jeweils 2 Proben parallel abarbeiten können. Dabei können Probenvolumen, Spülvolumen und Dosiergeschwindigkeit variiert werden. Die Aktivkohlesäulen können dabei

unterschiedliche Dimensionen (Durchmesser, Länge) aufweisen.

Die homogenisierten Proben werden von Hand in fluorfreie Kunststoffspritzen (max. Volumen 100 ml) aufgezogen und oben in die Apparatur eingesetzt. Alternativ kann auch eine leere Kunststoffspritze zunächst aufgesteckt und anschließend mit der Probe befüllt werden. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich bei Proben mit sehr hoher Partikelfracht. Hier sollte dann auch die Spülung mit Nitratwaschlösung durch Einfüllen der Spüllösung in die Spritzen erfolgen, um eventuell anhaftende Partikel mit auf die Aktivkohlesäulen zu spülen.

Die Aktivkohleröhrchen werden in entsprechende Säulenhalterungen (Duplexsäule, Triplexsäule, o.ä.) eingelegt und anschließend an einen Luer-Anschluss im mittleren Teil der Apparatur aufgesteckt. Hierbei ist die Verwendung unterschiedlichster Säulendimensionen und Fabrikate möglich. Auch die Anzahl der verwendeten Säulen kann variiert werden. Die Ablaufrinne wird im Anschluss so weit nach oben geschoben, dass ein spritzfreies Abtropfen während des Adsorptions- und Spülprozesses gewährleistet ist. Die Vorratsflasche für die Spüllösung wird nun mit Nitratwaschlösung für die AOF-Bestimmung befüllt, rechts in der Apparatur platziert und der Schlauch entsprechend eingeführt.

Nun erfolgt die Einstellung der Anreicherungs- und Spülparameter über das Bedienmenü. Wichtig ist hierbei, dass das eingestellte Probevolumen (maximal 100 ml) und das tatsächlich vorhandene Probevolumen in der Spritze übereinstimmen. Die Anreicherungs- bzw. Spülgeschwindigkeit kann im Bereich von 1 ml/min bis 6 ml/min variabel eingestellt werden, ebenso das Spülvolumen von 0 ml bis zu maximal 100 ml. Die Einstellungen gelten jeweils für einen der drei vorhandenen Kanäle. Mit dem Startknopf (mittig unterhalb der Spritzen angeordnet) wird nun die automatische Abarbeitung (Anreicherung + Spülung) für jeweils einen Probekanal gestartet.

Methodenvergleich Probenvorbereitung AOF und AOX

Tabelle 2: Vergleich Probenvorbereitungsschritte und -parameter AOF und AOX

Parameter	AOF nach DIN 38409-59	AOX nach DIN EN ISO 9562
Probenahme	Randvoll in Glasflaschen bzw. halogenfreien Kunststoffflaschen (PP, PE)	In Glasflaschen oder Kunststoffflaschen (z.B. PTFE)
Ansäuerung mit HNO ₃	Keine	Mit HNO ₃ conc., mindestens 2 ml auf 1 l Probe, pH < 2
Natriumsulfit-Zugabe	Keine	10 ml 1 M Na ₂ SO ₃ auf 1 l Probe bei Verdacht auf aktives Chlor/Oxidationsmittel in der Probe
Zugabe NaNO ₃ Stammlösung	0,5 ml 2 M NaNO ₃ -Stammlösung auf 100 ml Probe Achtung: Stammlösung ist neutral, keine HNO ₃ enthalten!	5 ml 0,2 M NaNO ₃ -Stammlösung auf 100 ml Probe Achtung: Stammlösung ist HNO ₃ -sauer!
Probevolumen für Anreicherung	<u>100 ml</u>	<u>100 ml</u>



Abb. 2: Bedienmenü der APUsim

Tabelle 1: Einstellparameter APUsim für AOF-Probenvorbereitung

Parameter	APUsim
Probenvolumen	100 ml
Adsorptionsgeschwindigkeit	3 ml/min
Spülvolumen	25 ml
Spülgeschwindigkeit	3 ml/min

Tabelle 2 (Fortsetzung): Vergleich Probenvorbereitungsschritte und -parameter AOF und AOX

Parameter	AOF nach DIN 38409-59	AOX nach DIN EN ISO 9562
Aktivkohlemenge	Mindestens 50 mg	Jede Säule etwa 50 mg
Anzahl der Säulen	2 oder mehr Säulen, Vorsäulen zur Rückhaltung von Partikeln zulässig	2 Säulen
Apparatur zur Anreicherung	<u>Geeignete Pumpe</u> , halogenfreie Schläuche, Probenaufgabe von oben auf die Säulen	<u>Geeignete Pumpe</u> , Schläuche z.B. aus PTFE
Adsorptions- und Waschgeschwindigkeit	<u>3 ± 0,1 ml/min</u>	<u>3 ml/min</u>
Waschvolumen (NaNO ₃ -Waschlösung)	<u>25 ml</u> 0,01 M NaNO ₃ -Waschlösung (ohne HNO ₃)	<u>25 ml</u> 0,01 M NaNO ₃ -Waschlösung (mit HNO ₃)
Anforderungen Blindwerthöhe Gesamtverfahren	< 5 µg/l	< 30 µg/l
Behandlung bei Präsenz von anorganischen Halogeniden	Fluorid kann zum AOF beitragen und muss deshalb in der Probe bestimmt werden. Gegebenenfalls ist ein Matrixblindwert zu bestimmen und zu berücksichtigen oder die Anwendung des SPE-AOF-Verfahrens zu prüfen (Anhang F zur DIN 38409-59).	Bei Chlorid > 1g/l wird Verdünnung empfohlen bzw. die Anwendung des SPE-AOX-Verfahrens (Anhang A zur DIN EN ISO 9562).

Die für die Einstellung am Probenvorbereitungssystem APUSim relevanten Parameter sind in der obenstehenden Tabelle unterstrichen. Es ist ersichtlich, dass die Einstellparameter für die AOF-Probenvorbereitung identisch zu den Parametern für die AOX-Bestimmung sind. Der einzige Unterschied ist die verwendete Natriumnitratwaschlösung, welche für die AOF-Bestimmung aus der salpetersäurefreien Stammlösung hergestellt wird. Durch einfachen Austausch dieser Lösung kann die APUSim also sowohl für die Vorbereitung von Proben für die AOF-Bestimmung als auch für die Anreicherung und Spülung von Proben für die AOX-Bestimmung genutzt werden. Hierzu wird lediglich die entsprechende Spüllösung in der APUSim platziert und ein Spülvorgang mit 10 ml Spülvolumen gestartet. Nach etwa 3 Minuten sind alle probeführenden Komponenten (Schläuche, Ventile) von Resten der vorher verwendeten Waschlösung befreit. Ein Einsatz der Probenvorbereitungseinheit für die Bestimmung von AOCl, AOBr und AOI nach DIN 38409-59 ist auch möglich. Diese erfolgt analog zur AOX-Vorbereitung nach DIN EN ISO 9562.

Zusammenfassung

Mit der automatischen Probenvorbereitungseinheit APUSim können innerhalb von weniger als 45 Minuten bis zu 6 Proben automatisch für die AOF-Bestimmung vorbereitet werden. Das System zeichnet sich durch den Einsatz fluoridfreier Materialien für alle Komponenten aus, die mit der Probe in Berührung kommen. Der Beitrag der APUSim zum Verfahrensblindwert der AOF-Bestimmung ist damit vernachlässigbar gering.

Es können alle Arten wässriger Proben bearbeitet werden. Bei Proben mit hoher Partikelfracht kann zusätzlich zu den Aktivkohlesäulen eine sogenannte Vorsäule eingesetzt werden, welche die Partikel sicher zurückhält und später mit analysiert wird. Der Anwender ist außerdem flexibel in der Wahl der verwendeten Aktivkohlesäulen in Bezug auf deren Dimensionen und Anzahl. Ein schneller Wechsel von der Probenvorbereitung für die AOF-Bestimmung auf die AOX-Probenvorbereitung ist jederzeit möglich.

Das Vorbereitungssystem bietet auch die Möglichkeit, Wasserproben nach dem SPE-Verfahren vorzubereiten. Das gilt wiederum für die SPE-AOF-Bestimmung als auch für die SPE-Varianten von AOX bzw. AOCl, AOBr und AOI. Der Probendurchsatz für die AOF-/AOX-Analytik kann mit mehreren parallel arbeitenden APUSim Geräten drastisch gesteigert werden. Alternativ zur simultanen Anreicherung von Proben stehen auch sequenziell arbeitende Anreicherungssysteme vom Typ APU 28 zur Verfügung, die vorwiegend im Übernacht-Betrieb Einsatz finden.

Übersicht benötigter Geräte und Verbrauchsmaterialien

Tabelle 2: Übersicht benötigter Geräte und Verbrauchsmaterialien

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
Aktivkohlesäulen für die AOF-Bestimmung 18 mm x 6 mm	402-880.614 402-880.616	10-er Set Einwegröhrchen für AOF 18 x 6 mm, gefüllt 100-er Set Einwegröhrchen für AOF 18 x 6 mm, gefüllt
Aktivkohlesäulen für die AOF/AOX-Bestimmung 40 mm x 9 mm	402-880.618 402-880.619	10-er Set Einwegröhrchen für AOF/AOX 40 x 9 mm, gefüllt 100-er Set Einwegröhrchen für AOF/AOX 40 x 9 mm, gefüllt
Aktivkohlesäulen für die AOX-Bestimmung 18 mm x 6 mm	402-880.605 402-880.610 402-880.615	Set von 10 Einwegröhrchen für AOX 18 x 6 mm, gefüllt Set von 100 Einwegröhrchen für AOX 18 x 6 mm, gefüllt Set von 300 Einwegröhrchen für AOX 18 x 6 mm, gefüllt

Referenzen

- [1] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND), Friends of the Earth Germany, „Fluorchemikalien: Langlebig, gefährlich, vermeidbar“, Berlin, Oktober 2021
- [2] DIN EN ISO 9562:2005-02 Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)
- [3] DIN 38409-59, Entwurf November 2020, „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.