|  |
| --- |
| Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in Wässern |

# Arbeitsgrundlagen

* DIN EN ISO 9562 (H 14); Wasserbeschaffenheit − Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX), 2005-02
* LAWA-AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA);
 [www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html](http://www.lawa.de/Publikationen-363-AQS-Merkblaetter.html)

Weitere Literatur siehe Abschnitt 8.

# Zweck

Dieses Merkblatt beinhaltet Ergänzungen zu der Norm DIN EN ISO 9562 (H 14), und gibt zusätzliche Hinweise für die praktische Durchführung. Es legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung (AQS) fest.

Das nachstehende Merkblatt gilt – ebenso wie die o. g. Norm – nur für die Analyse wässriger Proben. Bei Proben mit mehreren voneinander getrennten flüssigen Phasen darf nur die wässrige Phase untersucht werden. Für die übrigen Phasen müssen andere Bestimmungsverfahren angewandt werden.

# Anwendungsbereich des Verfahrens

Die Grenzen der Anwendbarkeit der Norm DIN EN ISO 9562 (H 14), sind folgendermaßen festgelegt:

Bestimmungsgrenze ≤ AOX (Testprobe) ≤ obere Arbeitsbereichsgrenze.

Die Bestimmungsgrenze kann geschätzt werden als:

 (1)

Dabei ist

*x*BG die Bestimmungsgrenze

*k* der Faktor, der sich aus der relativen Ergebnisunsicherheit 1/*k* ergibt

*x*NG die Nachweisgrenze

Der in der DIN 32645 [1] empfohlene Faktor *k* = 3 entspricht einer relativen Ergebnisunsicherheit von ungefähr 33 %.

Proben, deren Matrixzusammensetzung die Analyse stört, können verdünnt gemessen werden, falls sich die Störung durch eine Verdünnung beseitigen lässt und das Analysenziel dieses Vorgehen ermöglicht. Führt das Messen in Verdünnung zu keinem auswertbaren Messsignal (s. Kap. 6.2), kann in Absprache mit dem Auftraggeber die zu berichtende Bestimmungsgrenze unter Berücksichtigung der Verdünnung nach Gleichung (2) angegeben werden.

*x*BGV = *x*BG\* VF (2)

Dabei ist

*x*BGV der unter Berücksichtigung des Probenverdünnungsfaktors an den Auftraggeber berichtete Konzentrationswert der Bestimmungsgrenze

VF der sich aus der gewählten Verdünnung ergebende Verdünnungsfaktor

**Anmerkung 1:** *Die Unterschreitung eines Vorgabewertes (z. B. Bescheidwert, Überwachungswert, Kundenvorgabe) ist dann sicher nachgewiesen, wenn die aus der Verdünnung resultierende Bestimmungsgrenze kleiner als der halbe Vorgabewert ist.*

Die Testprobe – das ist die für den Adsorptionsvorgang vorbereitete (z. B. verdünnte) Probe – muss demnach einen AOX im Messbereich des Gerätesystems (Bereich: Bestimmungsgrenze bis zur oberen Grenze des Messsystems) enthalten.

Partikelhaltige Testproben, die nach DIN EN ISO 9562 (H 14) (Anhang A, SPE-AOX) zu bestimmen sind, sind zu filtrieren.

Eine Bestimmung des ausblasbaren AOX-Anteils findet nicht statt.

# Probenahme und Probenvorbehandlung

Es sind saubere, halogenkohlenwasserstofffreie Probenahmegerätschaften und Probenflaschen zu verwenden.

Falls die Probe nicht eingefroren werden muss, sind Glasflaschen zur Probenaufbewahrung zu verwenden.

**Anmerkung 2*:*** *Die Glasflaschenreinigung mit HKW-freien Reinigungs-/Lösungsmitteln ist ausreichend. Falls gleichzeitig auch die LHKW-Einzelkomponenten bestimmt werden sollen, ist die Probenahme sowie die Flaschenreinigung nach den Vorschriften der DIN EN ISO 10301 (F 4)* [2] *vorzunehmen.*

Dabei ist auf Vollständigkeit der Beseitigung des aktiven Chlors vor der HNO3-Zugabe zu prüfen (z. B. mit Iod-Stärke- oder Na2SO3-Teststäbchen). In Gegenwart von Periodaten kann eine längere Wartezeit erforderlich sein.

Werden oxidierende Stoffe in der Probe vermutet, ist deren Anwesenheit durch einen Test, vorzugsweise mit Iod-Stärke-Papier oder Chlor-/Chlordioxidschnelltest, in einem Aliquot der Originalprobe zu überprüfen.

Fällt der Test positiv aus ist die Probe mit 1 ml einer 1 molaren Na2SO3-Lösung pro 100ml Probe oder ca. 130 mg Na2SO3 pro 100 ml Probe zu versetzen.

Nach einer Reaktionszeit von mindestens 1 Minute wird mittels Test geprüft, ob die Sulfit-Zugabe ausreichend war (Iod-Stärke-Test auf oxidierende Substanzen oder Sulfit-Test auf überschüssiges Sulfit). Falls nötig, Sulfitzugabe und Test wiederholen.

Nach abgeschlossener Reduktionsmittelzugabe die Probe mit HNO3 auf pH < 2 ansäuern.

Die Art der Konservierung, insbesondere die Zugabe von Sulfit, ist zu dokumentieren und für das beauftragte Analysenlabor auf dem Probenbegleitschein unter „besondere Hinweise“ zu vermerken.

**Anmerkung 3:** *Diese Vorgehensweise stellt die Ausführungen in Abschnitt 8 der Norm* DIN EN ISO 9562 (H 14) 2005-02 *richtig.*

Falls Lebendzellen (Algen, Bakterien) in der Probe vermutet werden, ist die Probe mindestens 8 h stehen zu lassen.

Bezüglich der Lagerdauer ist Abschnitt 8 der Norm DIN EN ISO 9562 (H 14) zu beachten. Mit der bei etwa 4 oC gelagerten Probe ist möglichst innerhalb 24 Stunden nach der Probenahme die Analyse zu beginnen. Diese Lagerdauer sollte für Proben mit signifikantem Gehalt an flüchtigen organischen Halogenverbindungen nicht überschritten werden. Für viele Fälle, insbesondere wenn das zu untersuchende Wasser längere Zeit mit der Umgebungsluft in Verbindung stand (Oberflächenwasser, Kläranlagenabläufe usw.), können Lagerzeiten bis zu 1 Woche möglich sein. Im begründeten Einzelfall können auch längere Lagerungszeiten zulässig sein.

Die Lagerdauer für eingefrorene Proben ist individuell auf der Basis der Kenntnis zur Probenzusammensetzung festzulegen. Hier ist zu beachten, dass leichtflüchtige Verbindungen ausgefroren werden können.

# Reagenzien und Gerätschaften

Als Blindprobenmatrix Wasser gemäß DIN ISO 3696, Qualität 1 [3] mit HNO3 auf pH < 2 angesäuert verwenden.

Als Kontrolllösung zur Ermittlung der Spüleffizienz 1 g/l Chlorid gelöst in Wasser gemäß DIN ISO 3696, Qualität 1 [3], mit HNO3 auf pH < 2 angesäuert verwenden.

Als Standardsubstanz ist einheitlich 4-Chlorphenol zu verwenden

**Anmerkung 4:** *Die Verwendung der in Abschnitt 6 der Norm DIN EN ISO 9562 (H 14) vorgesehenen alternativen Substanz 2-Chlorbenzoesäure wird aufgrund der Tatsache, dass in Deutschland zu wenig Validierungsdaten mit dieser Substanz als AOX-Standard existieren, nicht empfohlen. Die Substanz ist nur sehr langsam löslich.*

Für das Schüttelverfahren sind geeignete Polycarbonat-Membranfilter, Quarzfilter oder Keramikfilter zu verwenden.

Partikelhaltige Testproben können bei Anwendung des Säulenverfahrens zu Verstopfungen des Adsorptionsmoduls führen. Dies kann durch den Einbau eines geeigneten Vorfilters, der ebenfalls der Verbrennung zuzuführen ist (z. B. mit Keramikwolle als Filtermaterial). Es können auch Säulen mit größerem Durchmesser und einer größeren Menge Aktivkohle verhindert werden. In diesem Fall ist der Blindwert separat zu bestimmen. Die Testprobe ist von oben auf die Säulen aufzugeben, um sicherzustellen, dass ungelöste Stoffe vollständig erfasst werden.

**Anmerkung 5:** *Für die Zwecke der Abwasserverordnung darf nur das Säulenverfahren eingesetzt werden.*

**Warnhinweis:** *Keramikwolle kann lungengängige Mikrofasern enthalten.
Geeignete Schutzmaßnahmen sind zu ergreifen.*

# Durchführung

## **6.1** Vortests

Der Chloridgehalt kann wahlweise maßanalytisch, ionenchromatografisch oder orientierend mit einer Alternativmethode (z. B. Schnelltest) bestimmt werden.

**Anmerkung 6:** *Bei einer elektrischen Leitfähigkeit von < 3000 µS/cm (bei 25 °C), gemessen in einer nicht angesäuerten (Teil)probe, ist der Chloridgehalt in der Testprobe < 1 g/l.*

Falls der DOC benötigt wird, diesen nach DIN EN 1484 (H 3) [4] bestimmen. Der DOC kann auch als Vorinformation aus Proben der Entnahmestelle vorliegen. Für Proben die nicht filtriert werden, kann auch der TOC als Vorinformation genutzt werden.

**Anmerkung 7:** *Eine Vorverdünnung aufgrund hoher DOC-Werte ist nur sinnvoll, wenn von der Probe bekannt ist, dass der probenspezifische DOC zu Durchbrüchen und damit zu Minderbefunden bei der AOX Bestimmung führt. In huminstoffreichen Proben kann es infolge von stabilen organisch gebundenen Eisenchlorid-Komplexen zu deutlichen Überbefunden kommen.*

## Durchführung der AOX-Bestimmung

6.2.1 AOX-Bestimmung nach DIN EN ISO 9562 (H 14)

Das Gesamtverfahren ist nach Abschnitt 9.5.2.1 der Norm DIN EN ISO 9562 (H 14) zu prüfen.

Die Wiederfindungsrate der Standardlösung muss zwischen 90 % und 110 % liegen. Falls nicht, erfolgt die Basisprüfung des Gesamtverfahrens nach Abschnitt 9.5.2.2 DIN EN ISO 9562 (H 14).

Die nach Abschnitt 4 dieses Merkblattes vorbehandelte Probe ist vor der analytischen Bestimmung auf Raumtemperatur zu bringen. Hierzu keine Heizeinrichtung verwenden. Vor der Anreicherung ist der pH-Wert zu überprüfen. Falls erforderlich ist der pH-Wert auf < 2 einzustellen.

Vor allen Aliquotierungen (bei Probentransfer aus der Probenflasche in den Erlenmeyerkolben bzw. in das Vorratsgefäß des Adsorptionsmoduls) ist die Probe gemäß DIN 38 402-30 (A 30) [5] zu homogenisieren.

In der Regel sind an jeder Probe Doppelbestimmungen durchzuführen.

Die Auswahl der Verfahrensvariante – „Säulenverfahren" oder „Schüttelverfahren" – ist vom jeweiligen Labor eigenverantwortlich aufgrund spezieller, ausreichend fundierter Erfahrungen oder aufgrund von gesetzlichen Vorgaben zu treffen.

**Anmerkung 8:** *Die Auswertung* *des länderübergreifenden Ringversuchs 21 (2008) erbrachte, dass bei AOX-Gehalten < 170 µg/l die Anwendung der Schüttelmethode zu Mehrbefunden von bis zu 15 % führen kann.*

**Anmerkung 9:** *Nach AbwV werden aus Proben mit Chloridgehalten zwischen 1 und 5 g/l durch Verdünnung Analysenproben unter 1 g/l hergestellt. Originalproben mit Chloridgehalten über 5 g/l sind nach Anhang A der DIN EN ISO 9562 (SPE-Verfahren) zu analysieren.*

Im Analysenauftrag bzw. im Analysenbericht ist zu beschreiben, wenn abweichend von der Norm DIN EN ISO 9562 (H 14) ein größeres Volumen als 25 ml Nitrat-Waschlösung für das Säulenverfahren oder Schüttelverfahren eingesetzt wird.

Chloridstörungen sind ab einem Beitrag von 15 µg/l zum Blindwert als signifikant anzusehen. Daher ist die vollständige Spülung der Säulen insbesondere bei chloridhaltigen Proben mit einer 1000 mg/l Chloridblindwertkontrolllösung zu überprüfen.

**Anmerkung 10:** *Mit Erhöhung des Volumens der Waschlösung können Störungen durch hohe Chloridgehalte verringert werden, die Gefahr der Auswaschung schlecht adsorbierter Verbindungen wird dabei jedoch erhöht. Die Erhöhung des Spülvolumens ist beim Ergebnis zu vermerken.*

Jede Bestimmung besteht aus der Adsorption auf mindestens 2 hintereinander geschalteten Säulen, welche in der Regel einzeln analysiert werden. Bei bekanntermaßen niedrigen AOX-Werten der Originalprobe (< 100 µg/l) können beide Säulen gemeinsam verbrannt werden, vorausgesetzt die Vollständigkeit der Adsorption gemäß DIN EN ISO 9562 (H 14) ist nachgewiesen (Abweichung der beiden Bestimmungen nicht mehr als 10 µg/l voneinander).

In jedem Falle (auch beim Schüttelverfahren) ist die Vollständigkeit der Adsorption zu prüfen. Dabei genau die entsprechenden Anweisungen im Abschnitt 10.2 der Norm DIN EN ISO 9562 (H 14) beachten.

Zum Nachweis der Vollständigkeit der Adsorption müssen die Verdünnungsansätze der Doppelbestimmungen sich um mindestens Faktor zwei unterscheiden, wenn die Säulen gemeinsam verbrannt werden.

Die Zweitmessung bei Proben mit AOX-Gehalten < 30 µg/l kann auch ohne Verdünnung angesetzt werden.

Wenn die Säulen einzeln verbrannt werden, darf der AOX-Wert der zweiten Adsorptionssäule 25 % des AOX-Wertes der ersten Säule nicht überschreiten.

Sollten verschiedene Verdünnungsansätze zu keinen validen Ergebnissen (siehe nach Abschnitt 10.2 der DIN) führen, müssen Ansätze mit mehr als 2 Säulen, maximal 4, durchgeführt werden. Hier darf der AOX-Wert der letzten Adsorptionssäule 25 % des AOX-Wertes der vorherigen Säule nicht überschreiten.

Bei Anwendung eines Vorfilters (siehe Abschnitt 5 dieses Merkblattes) entspricht der AOX der 1. Adsorption der Summe aus dem AOX des Vorfilters und dem AOX der 1. (= oberen) Säule. Der AOX der 2. Adsorption entspricht dem AOX der 2. (= unteren) Säule.

**Anmerkung 11:** *Wenn die Adsorption über weitere Säulen fortgesetzt werden muss, so ist die Vollständigkeit der Adsorption gegeben, wenn der AOX des letzten Adsorptionsschrittes weniger als 25 % der Summe der vorangegangenen Adsorptionsschritte beträgt.*

**Anmerkung 12:** *Von dieser Regelarbeitsweise kann in begründeten Fällen abgewichen werden, z. B.:*

* *Für Grundwasser, unbelastetes Oberflächenwasser, Niederschlagswasser:
Einfachbestimmung*
* *Für inhomogene Proben (z. B. mit großem Anteil an Feststoffen) oder abgaberelevante Untersuchungen (z. B. AbwAG-Analysen) können drei oder mehr Bestimmungen erforderlich sein.*
* *Bei hohen Feststoffanteilen oder wenn die Probe nicht homogenisierbar ist, sind Filtrat und Partikel getrennt zu bestimmen und die Gehalte zu summieren oder die Anwendung der DIN 38414-18 (S 18) [6] in Betracht zu ziehen.*

*Abweichungen sind bei der Ergebnisangabe zu dokumentieren.*

6.2.2 SPE-AOX-Bestimmung nach DIN EN ISO 9562 (H 14), Anhang A

Es gelten die Angaben gemäß 6.1 bis 6.2.1 mit folgenden Vorgaben:

Eine Filtration erfolgt bei partikelhaltigen Proben.

Stark schwebstoffhaltige Proben werden über ein geeignetes Filter grob vorfiltriert und danach über ein 0,45 µm Membranfilter (PC, PE oder auch Cellulosenitrat) feinfiltriert. Zum Nachweis der Vollständigkeit der Adsorption mindestens zwei Ansätze unterschiedlicher Verdünnungen analysieren.

# 6.2.3 Ergebnisberechnung

* Gemeinsame Verbrennung der Aktivkohlesäulen

Liegen bei gemeinsam verbrannten Säulen die Ergebnisse der zwei Verdünnungsansätze weniger als 10 % (bzw. weniger als 10 µg/l bei Werten < 100 µg/l) auseinander, kann der Mittelwert gebildet werden. Bei stärker abweichenden Einzelergebnissen sind weitere Messungen – in der Regel mit höheren Verdünnungen oder mit Einzelverbrennung – vorzunehmen.

* Getrennte Verbrennung der Aktivkohlesäulen

Durch Addition der Ergebnisse der Verbrennung aller Säulen werden die AOX-Einzelergebnisse ermittelt. Die Einzelwerte der Doppelbestimmung dürfen sich zur Mittelwertbildung höchsten 20 % oder weniger als 10 µg/l voneinander unterscheiden.

Liegen auf Grund der Probenmatrix die ersten beiden Messungen außerhalb des 20 %-Kriteriums (bzw. 10 µg/l-Kriterium bei Werten < 100 µg/l) sind weitere Bestimmungen – in der Regel mit höheren Verdünnungen – vorzunehmen.

Proben, die bei Einzelverbrennung auch nach 4 Wiederholbestimmungen die Kriterien der Mittelwertbildung nicht erfüllen (s. Kap. 6.2.1), werden z. B. als „nicht auswertbar“ berichtet. Die Ergebnisse der jeweiligen Einzelbestimmungen können als Ergebnis berichtet werden.

# Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

# 7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätskontrolle sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Messplatzbezogen sind die folgenden internen Kontrollmaßnahmen vorzunehmen.

# 7.1.1 Blindwertkriterien

Das Verfahren DIN EN ISO 9562 (H 14) erfordert die arbeitstägliche Bestimmung von Blindwerten (ein Blindwert pro Messserie).

Hierfür wird eine Ausschlussobergrenze von 15 µg/l unabhängig von der Anzahl der verwendeten Aktivkohlesäulen festgelegt. Dies gilt auch für die 1000 mg/l Chloridblindwertkontrolllösung und dies ist auch zu überprüfen.

Es empfiehlt sich Säulen, die weniger als 0,5 µg Chloridäquivalent absolut enthalten, zu verwenden.

# 7.1.2 Mittelwertkontrollkarte oder Mittelwertzielkarte

Matrix: Standardlösung aus 4-Chlorphenol in Wasser, Herstellung wie in der Norm beschrieben.

Häufigkeit: arbeitstäglich

Als Ausschlussuntergrenze wird 90 %, als Ausschlussobergrenze 110 % des Sollwertes festgelegt.

# 7.1.3 relative Spannweitenkontrollkarte oder relative Spannweitenzielkarte

Wenn nicht durchgehend Doppelbestimmungen erfolgen, muss eine Spannweitenkontrolle durchgeführt werden.

Matrix: reale Proben

Häufigkeit: arbeitstäglich

Max. 20 % bezogen auf den Mittelwert bzw. nicht mehr als 10 µg/l bei AOX < 100 µg/l.

# 7.2 Externe Qualitätskontrolle

Zur externen Qualitätskontrolle ist eine regelmäßige Teilnahme an den erforderlichen Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen zwingend notwendig. Die bei Ringversuchen zu erreichenden Qualitätsziele richten sich nach Konzentrationen und Matrix und werden von der jeweiligen Planungsgruppe festgelegt.

# Literatur

[1] DIN 32645; Chemische Analytik – Nachweis‑, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung, 2008-11

[2] DIN EN ISO 10301 (F 4); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren, 1997-08

[3] DIN ISO 3696; Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen, 1991-06

[4] DIN EN 1484 (H 3); Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), 2019-04; Deutsche Fassung EN 1484:1997

[5] DIN 38 402-30 (A 30); Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben, 1998-07

[6] DIN 38414-18 (S 18); Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen in Schlamm und Sedimenten (AOX), 2019-06

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **AQK-Maßnahme** | **Medium** | **Häufigkeit** | **Qualitätsanforderungen** | **Bemerkungen** |
| aktuelle Stromausbeute des Mikrocoulometers (als Chloridkonzentration) bestimmen | HCl-Lösung | arbeitstäglich | 97 % ≤ Wiederfindung Chlorid ≤ 103 % | Vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H 14), Abschnitt 9.5.1 |
| Basisprüfung des Gesamtverfahrens: Mindestens 5 Standards messen und Ergebnisse gegen nominelle Werte korrelieren | p-Chlorphenol | bei Bedarf | 1. r2 ≥ 0,999 oder VX0 ≤ 3,33 %2. Steigung der Korrelationsgeraden zwischen 0,95 und 1,05 | Vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H 14), Abschnitt 9.5.2.2 |
| Blindwertzielkarte | Wasser, reinst | Arbeitstäglich / pro Messserie | GesamtblindwertAO = 15 µg/l | Das Messen des Blindwertes ist vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H 14), Abschnitt 9.4 |
| Chloridblindwert | 1 g/l-Chloridlösung | arbeitstäglich bei Bedarf | GesamtblindwertAO = 15 µg/l | Dient zur Kontrolle der Spüleffizienz, nicht zur Berechnung des Analysenergebnisses |
| Mittelwertzielkarte | p-Cl-Phenol-Standard im mittleren Arbeitsbereich des Messsystems(z. B. 100 bis 200 µg/l) | arbeitstäglich | AU = 90 % des Sollwertes,AO = 110 % des Sollwertes | Die tägliche Prüfung des Gesamtverfahrens ist vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H 14), Abschnitt 9.5.2.1 |
| relative Spannweitenzielkarte | reale Proben mit wechselnden Matrices | arbeitstäglich | 20 % bezogen auf den Mittelwert (10 % bei gemeinsamer Verbrennung der Adsorptionssäulen) bzw. nicht mehr als 10 µg/l bei AOX < 100 µg/l | Nur notwendig, wenn keine routinemäßige Doppelbestimmung erfolgt |

**Tabelle 1: Maßnahmen zur internen Qualitätskontrolle**