

Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) in Wässern

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 9562 (H14); Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX), 2005-02
- DIN EN 1485 (H14); Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX), 1996-11
- DIN 38409–22 (H22); Bestimmung gelöster adsorbierbarer organisch gebundener Halogene in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX), 2001-02
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, Loseblattsammlung seit 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 8.

2 Zweck

Dieses Merkblatt beinhaltet Ergänzungen zu den Normen DIN EN ISO 9562 (H14), DIN EN 1485 (H14) sowie DIN 38409–22 (H22) 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. Normen - 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.

3 Anwendungsbereich des Verfahrens

Die Grenzen der Anwendbarkeit der Normen DIN EN ISO 9562 (H14), oder DIN EN 1485 (H14) und DIN 38409–22 (H22) sind folgendermaßen festgelegt:

Bestimmungsgrenze \leq AOX (Testprobe) \leq obere Anwendungsbereichsgrenze.

Die Bestimmungsgrenze kann geschätzt werden als:

$$x_{BG} = k \cdot x_{NG} \quad (1)$$

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, kann in Absprache mit dem Auftraggeber die zu berichtende Bestimmungsgrenze unter Berücksichtigung der Verdünnung nach Gleichung (2) angegeben werden.

$$x_{BGV} = x_{BG} \cdot VF \quad (2)$$

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. Bescheidswert, 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, in der Regel 300 µg/l) enthalten.

Testproben, die nach DIN EN ISO 9562 (H14) (Anhang A) oder DIN 38409-22 (H22) (SPE-AOX) zu bestimmen sind, sind zu filtrieren.

Eine Bestimmung des ausblasbaren AOX-Anteils findet nicht statt.

4 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 (F4) [2] vorzunehmen.*

Die Reihenfolge der in Abschnitt 8 der Norm DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. Abschnitt 7 der Norm DIN EN 1485 (H14) beschriebenen Arbeitsschritte ist strikt einzuhalten. 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 muss Natriumsulfit überstöchiometrisch zugesetzt werden; in diesen Fällen kann eine längere Wartezeit als in der Norm angegeben erforderlich sein.

Falls Lebzellen (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 (H14) bzw. Abschnitt 7 der Norm DIN EN 1485 (H14) zu beachten. Mit der bei etwa 4°C gelagerten Probe ist möglichst innerhalb 24 Stunden nach der Probenahme die Analyse zu beginnen. Diese Lagerdauer ist verbindlich für Proben mit signifikantem Gehalt an flüchtigen organischen Halogenverbindungen. 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 Einzelfalle können auch längere Lagerungszeiten zulässig sein.

Die Lagerdauer für eingefrorene Proben ist individuell auf der Basis genauer Kenntnis der Probenzusammensetzung festlegen.

5 Reagenzien und Gerätschaften

Als Blindprobe Wasser gemäß DIN ISO 3696, Stufe 1 [3] verwenden bei

- a) Anwendung des Prüfverfahrens DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. DIN EN 1485 (H14):
bei Proben mit maximal 1 g/l Chlorid, auf pH < 2 angesäuert.
- b) bei Testproben mit ca. 1 g/l Chlorid:
1g/l Chlorid gelöst in Wasser, auf pH < 2 angesäuert.

c) Anwendung des Prüfverfahrens DIN EN ISO 9562 (H14), Anhang A bzw. DIN 38409-22 (H22):
Wasser, auf pH < 2 angesäuert.

Als Standardsubstanz ist einheitlich 4-Chlorphenol zu verwenden.

Anmerkung 3: *Die Verwendung der in Abschnitt 6 der Norm DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. Abschnitt 5 der Norm DIN EN 1485 (H14) 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 oder Quarzfilter zu verwenden.

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

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

6 Durchführung

6.1 Vortests

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

Anmerkung 4: *Bei einer elektrischen Leitfähigkeit von < 3000 µS/cm (bei 25 °C), gemessen in einer nicht angesäuerten (Teil)probe, ist der Chloridgehalt in der Testprobe < 1g/l.*

Falls der DOC benötigt wird (siehe DIN EN 1485 (H14); Abschnitt 8.2), diesen nach DIN EN 1484 [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 5: *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.*

6.2 Durchführung der AOX-Bestimmung

6.2.1 AOX-Bestimmung nach DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. DIN EN 1485 (H14)

Das Gesamtverfahren ist nach Abschnitt 9.5.2.1 der Norm DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. Abschnitt 8.4.2.1 der Norm DIN EN 1485 (H14) 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 (H14) bzw. Abschnitt 8.4.2.2 DIN EN 1485 (H14).

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

Vor allen Aliquotierungen (bei Proben transfer aus der Probenflasche in den Erlenmeyerkolben bzw. in das Vorratsgefäß des Adsorptionsmoduls) ist die Probe gemäß DIN 38 402-30 (A30) [5] zu homogenisieren.

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 6: *Die Auswertung eines länderübergreifenden Ringversuchs erbrachte, dass bei AOX-Gehalten < 170 µg/l die Anwendung der Schüttelmethode zu Mehrbefunden von bis zu 15% führen kann.*

Bei Chloridgehalten von 0,5 g/l bis 1 g/l empfiehlt sich die Säulenmethode anzuwenden.

Anmerkung 7: *Für die Zwecke der Abwasserverordnung darf nur das Säulenverfahren eingesetzt werden.*

Im Analysenauftrag bzw. im Analysenbericht ist zu beschreiben, wenn abweichend von den Normen DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. DIN EN 1485 (H14) ein größeres Volumen als 25 ml Nitrat-Waschlösung für das Säulenverfahren oder Schüttelverfahren eingesetzt wird.

Anmerkung 8: *Mit Erhöhung der Waschlösung können Störungen durch hohe Chloridgehalte verringert werden, die Gefahr der Auswaschung schlecht adsorbierter Verbindungen wird dabei jedoch erhöht. Der Nachweis der Vollständigkeit der Adsorption ist in solchen Fällen mit besonderer Sorgfalt durchzuführen.*

Jede Bestimmung besteht aus der Adsorption auf mindestens 2 hintereinander geschalteten Säulen, welche in der Regel einzeln analysiert werden. Bei bekanntermaßen niedrigen AOX-Werten (< 100 µg/l) können beide Säulen gemeinsam verbrannt werden, vorausgesetzt die Vollständigkeit der Adsorption gemäß DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. DIN EN 1485 (H14) ist nachgewiesen.

In jedem Falle (auch bei Schüttelverfahren) ist die Vollständigkeit der Adsorption zu prüfen. Dabei genau die entsprechenden Anweisungen im Abschnitt 10.2 der Norm DIN EN ISO 9562 (H14) bzw. im Abschnitt 8.2 der DIN EN 1485 (H14) beachten (insbesondere die Anmerkungen in den Abschnitten 8.2.1 und 8.2.2).

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

Wenn die Säulen einzeln verbrannt werden, darf der AOX-Wert der zweiten Adsorptionssäule 10 % des AOX-Wertes der ersten Säule nicht überschreiten. Gegebenenfalls ist die Probe zu verdünnen oder die Bestimmung mit weiteren Adsorptionssäulen zu wiederholen. 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 9: *Wenn die Adsorption über weitere Säulen fortgesetzt werden muss, so ist die Vollständigkeit der Adsorption gegeben, wenn der AOX des letzten Adsorptionsschrittes weniger als 10 % der Summe der vorangegangenen Adsorptionsschritte beträgt.*

In der Regel sind an jeder Probe Doppelbestimmungen durchzuführen.

Anmerkung 10: *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 Parallelbestimmungen erforderlich sein.

- Bei hohen Feststoffanteilen oder wenn die Probe nicht homogenisierbar ist, sind Filtrat und Partikel getrennt zu bestimmen oder die Anwendung der DIN 38414-18 (S18) [6] in Betracht zu ziehen.
- Abweichungen sind bei der Ergebnisangabe zu dokumentieren.

Drei oder mehr Parallelbestimmungen sind außerdem angeraten, wenn die Differenz zwischen kleinstem und größtem Einzelwert ("Spannweite") mehr als 20 % (bezogen auf den Mittelwert) und mehr als 10 µg/l (bei AOX-Gehalten < 100 µg/l) beträgt (vergl. auch Abschnitt 6.2.3).

6.2.2 SPE-AOX-Bestimmung nach DIN EN ISO 9562 (H14), Anhang A bzw. DIN 38409-22 (H22)

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 mittels Druckfiltration über ein 0,45 µm Membranfilter (PC, PE oder auch Cellulosenitrat) feinfiltriert. Für die Filtration sollte ein halogenfreies Inertgas wie Stickstoff verwendet werden.

Zum Nachweis der Vollständigkeit der Adsorption mindestens zwei Ansätze unterschiedlicher Verdünnungen analysieren.

6.2.3 Auswahl der verwertbaren Daten

Durch Addition der Ergebnisse der Verbrennung aller Röhrchen wird das AOX-Einzelergebnis ermittelt.

Von den (mindestens zwei) Einzelergebnissen (siehe Abschnitt 6.2.1) zu jeder Probe werden - gegebenenfalls nach Ausreißerbereinigung - der Mittelwert und die Spannweite errechnet.

Als Analysenergebnis gilt der Mittelwert der Einzelergebnisse, falls diese nicht zu stark streuen. Verwendet werden nur Ergebnisse, bei denen die Differenz vom kleinsten zum größten Wert nicht mehr als 20% bezogen auf den Mittelwert für Proben mit einem AOX von ≥ 100 µg/l Cl bzw. nicht mehr als 10 µg/l für Proben mit einem AOX von < 100 µg/l Cl beträgt. Liegen die ersten beiden Messungen außerhalb des 20%- (bzw. 10 µg bei < 100)-Kriteriums sind weitere Bestimmungen vorzunehmen.

Anmerkung 11: *Bei gemeinsamer Säulenverbrennung gilt wegen Nachweis der Vollständigkeit der Adsorption die höhere Anforderung der Norm DIN EN ISO 9562 (H14), Abschnitt 10.2.*

Proben, die auch nach 6 bis 9 Wiederholbestimmungen noch kein verwertbares Ergebnis erzielen, werden als „nicht auswertbar“ berichtet. Die Ergebnisse der jeweiligen Einzelbestimmungen können als Ergebnis berichtet werden.

7 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.

Anmerkung 12: *Alternativ zu den Kontrollkarten können Zielkarten geführt werden.*

7.1.1 Blindwertkontrollkarte oder Blindwertzielkarte

Die Verfahren DIN EN ISO 9562 (H14), DIN EN 1485 (H14) bzw. DIN 38409-22 (H22) erfordern die arbeitstägliche Bestimmung von Blindwerten. Die erhaltenen Ergebnisse können für die Führung einer Blindwertkontrollkarte gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-2 weiter verwendet werden:

Matrix: Wasser gemäß Abschnitt 5
Häufigkeit: arbeitstäglich
Qualitätsziel: Einhalten der In-Kontroll-Regeln des LAWA-AQS-Merkblattes A-2.

Hierfür wird eine Ausschlussobergrenze von 15 µg/l festgelegt.

7.1.2 Mittelwertkontrollkarte oder Mittelwertzielkarte

Matrix: Standardlösung aus 4-Chlorphenol in Wasser, Herstellung wie in der Norm beschrieben.
Häufigkeit: arbeitstäglich
Qualitätsziel: Einhalten der In-Kontroll-Regeln des LAWA-AQS-Merkblattes A-2 bzw. A-6/1.

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

7.1.3 relative Spannweitenkontrollkarte oder relative Spannweitenzielkarte

Matrix: reale Proben
Häufigkeit: arbeitstäglich
Qualitätsziel: Einhalten der In-Kontroll-Regeln des LAWA-AQS-Merkblattes A-2

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

7.2 Externe Qualitätskontrolle

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

8 Literatur

- [1] DIN 32645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung, 2008-11
- [2] DIN EN ISO 10301 (F4); Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW), 1997-08
- [3] DIN ISO 3696; Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen, Ausgabe 1991-06.
- [4] DIN EN 1484 (H3); Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC), 1997-08
- [5] DIN 38 402 – 30 (A30); Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben, 1998-07
- [6] DIN 38414-18 (S18); Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (AOX) 1989-11

AQK-Maßnahme	Medium	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
aktuelle Stromausbeute des Mikrocoulometers bestimmen ¹⁾	HCl-Lösung	arbeitstäglich	97% ≤ Stromausbeute ≤ 103%	Vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H14), Abschnitt 9.5.1 bzw. durch DIN EN 1485, Abschnitt 8.4.1
Basisprüfung des Gesamtverfahrens: 5 Standards messen und Ergebnisse gegen nominelle Werte korrelieren	5 Standards p-Chlorphenol	bei Bedarf	1. $r^2 \geq 0,999$ oder $V_{x0} \leq 3,33\%$ 2. Steigung der Korrelationsgeraden zwischen 0,95 und 1,05	Vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H14), Abschnitt 9.5.2.2 bzw. durch DIN EN 1485, Abschnitt 8.4.2.2
Blindwertkontrollkarte oder Blindwertzielkarte	Wasser, reinst	arbeitstäglich	Einhalten der In-Kontroll-Regeln gem. Merkblatt A-2 AO = 15 µg/l	Das Messen des Blindwertes ist vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H14), Abschnitt 9.4 bzw. durch DIN EN 1485, Abschnitt 8.5
Mittelwertkontrollkarte oder Mittelwertzielkarte	p-Cl-Phenol-Standard im mittleren Arbeitsbereich des Messsystems (z.B. 100 bis 200 µg/l)	arbeitstäglich	Einhalten der In-Kontroll-Regeln gem. Merkblatt A-2 bzw. A-6/1 AU = 90 % des Sollwertes, AO = 110 % des Sollwertes.	Die tägliche Prüfung des Gesamtverfahrens ist vorgegeben durch DIN EN ISO 9562 (H14), Abschnitt 9.5.2.1 bzw. durch DIN EN 1485 (Abschnitt 8.4.2.1)
relative Spannweitenkontrollkarte oder relative Spannweitenzielkarte	reale Proben mit wechselnden Matrices	arbeitstäglich	Einhalten der In-Kontroll-Regeln gem. Merkblatt A-2 20% bezogen auf den Mittelwert bzw. nicht mehr als 10 µg/l bei AOX < 100µg/l	

¹⁾ Nur für den Fall, dass mikrocoulometrisch gearbeitet wird.

Tabelle 1: Maßnahmen zur Internen Qualitätskontrolle