



Herausforderung

Ist es möglich, sowohl sehr kleine als auch große EOX-Gehalte in festen Proben mit guter Präzision in ein und demselben Gerät zu bestimmen?

Lösung

Der multi X 2500 mit seinem HiPerSens Coulometer detektiert zuverlässig sowohl kleinste EOX-Spuren als auch große EOX-Mengen in kürzester Zeit, ohne Stör- und Memory-Effekte.

EOX-Bestimmung in Abfall- und Bodenproben nach DIN 38414-17 und EPA 9023

Einleitung

Viele Alltagsprodukte tragen zur Gesamtbelastung an umweltschädlichen organischen Halogenverbindungen bei, so z.B. Wasch- und Desinfektionsmittel, Kosmetika und Arzneimittel, Lacke, Fleckenentferner oder Flammschutzmittel. Über das Abwasser gelangen diese Verbindungen in die Umwelt. Einige Studien weisen darauf hin, dass sich diese Stoffe durch Wechselwirkungen zwischen Boden und Pflanzen (Assimilierbarkeit, schlechte Löslichkeit, Auswaschung usw.) im Boden anreichern und so in die Nahrungskette gelangen können. Die Auswirkungen über lange Zeiträume sind nicht abzusehen. Da es sehr schwierig ist, alle einzelnen halogenorganischen Verbindungen in Umweltmatrices wie Wasser, Klärschlamm oder Boden zu identifizieren, haben sich in vielen Ländern der Welt so genannte Summenparameter wie adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) oder extrahierbare organisch gebundene Halogene (EOX) als Umweltindikatoren durchgesetzt (z.B. in der deutschen Ersatzbaustoffverordnung).

Während AOX häufig zum Nachweis halogenhaltiger organischer Verunreinigungen in Gewässern verwendet wird, wird die Bestimmung des EOX hauptsächlich für feste Proben (Boden, Sediment, Abfall usw.) eingesetzt. Der EOX stellt die Gesamtheit der organischen Halogenverbindungen dar, die durch Lösungsmittel aus festen oder flüssigen Matrices extrahiert werden. Hierbei werden die flüssigen Matrices üblicherweise durch wässrige Extrakte aus Abfällen repräsentiert (z.B. österreichische Deponieverordnung). Die meisten der in diesem Parameter enthaltenen organischen Verbindungen werden als besonders gefährliche Schadstoffe eingestuft, so dass die Messung des EOX-Gehalts im Boden eine gute Abschätzung des Umweltverschmutzungsgrads ermöglicht. Viele feste Proben weisen oft sehr niedrige EOX-Gehalte auf ($< 1 \text{ mg/kg}$), daneben gibt es nur wenige Proben mit extrem hohen EOX-Konzentrationen. Die Herausforderung besteht darin, beide Extremwerte Tag für Tag in einem Gerät zuverlässig zu bestimmen.

Material und Methoden

Reagenzien

- EOX-Standardlösungen von Decachlorobiphenyl (PCB-209) in n-Hexan
- EOX-Kontrollstandard: 4-Chlorphenol in n-Hexan
- n-Hexan als Lösungs- und Extraktionsmittel
- Salzsäure, 0,01 mol/l
- Schwefelsäure, 98%
- 5 gefriergetrocknete Festproben

Probenvorbereitung

Die Extraktion von EOX kann unter Verwendung von n-Hexan, 2-Methylpentan (Isohexan), Cyclohexan, Petrolether (nach DIN 38414-17) oder Essigsäureethylester (nach EPA 9023) als Extraktionsmittel durchgeführt werden. Alle Proben wurden nach dem in der Standardmethode DIN 38414-17 beschriebenen Verfahren in folgenden Schritten aufbereitet. Die gefriergetrockneten Proben (ca. 10 g) wurden zerkleinert (0-2 mm Korngröße) und mit 75 ml n-Hexan im Soxhlet-Extraktor 8 h lang extrahiert. Anschließend wurde das Extraktionsvolumen im Rotationsverdampfer auf weniger als 10 ml eingeeengt, in einen 10 ml Messkolben überführt und mit n-Hexan zur Marke aufgefüllt. Die so gewonnenen Probenextrakte wurden für die weitere Analyse verwendet.

Instrumentierung

Der EOX-Gehalt der Probenextrakte wurde mit dem Halogenanalysator multi X 2500 im Horizontalbetrieb bestimmt. Die Probenaufgabe erfolgte automatisch durch einen autoX 112 Probengeber inklusive Flüssig-Kit in Kombination mit einem automatischen Schiffchenvorschub (ABD).

Die Probenextrakte wurden automatisch mit einer 100- μ l-Spritze in ein Quarzschiffchen in der ABD-Probenschleuse injiziert. Zur besseren Probenverteilung und für eine gemäßigte Verdampfung wurde ein Quarzvlies im Probenschiffchen verwendet. Der Transport des Schiffchens in den Verbrennungsofen wurde durch einen Flammensensor gesteuert, der automatisch die optimale Geschwindigkeit für die Probenzufuhr in Abhängigkeit von der Intensität des Verbrennungsprozesses bestimmt. Dies gewährleistet eine sichere, kontrollierte Probenverdampfung und -verbrennung und verhindert die Bildung von Ruß und anderen unvollständigen Verbrennungsprodukten. Die Verbrennung der Probe erfolgte in zwei Phasen. In der ersten Phase wurde die Probe in einer Argon-Atmosphäre auf 1.050 °C erhitzt, was zu einer Verdampfung der flüchtigen und Pyrolyse der schwerer flüchtigen organischen Verbindungen führte. Die gasförmigen Produkte wurden in einer sauerstoffreichen Atmosphäre aufgeschlossen. In der zweiten Prozessphase wurde das Verbrennungsrohr vollständig mit Sauerstoff gespült, um sicherzustellen, dass alle nichtflüchtigen Pyrolyseprodukte in die nachweisbaren Spezies umgewandelt werden. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte wurden mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und schließlich zur Halogenbestimmung in eine mikrocoulometrische Titrationszelle geleitet.

Methodeneinstellung

Die Probenextrakte wurden mit einer Methode für Flüssigkeiten analysiert. Die Prozessparameter sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst. Das Injektionsvolumen für die EOX-Bestimmung wurde auf 100 μ l festgelegt.

Tabelle 1: Prozessparameter der Methode

Parameter	Einstellung
Ofentemperatur	1.050 °C
Nachverbrennungszeit	60 s
Ar (1. Phase)	200 ml/min
O ₂ (Hauptfluss)	200 ml/min
O ₂ (2. Phase)	200 ml/min
Aufziehggeschwindigkeit	2 μ l/s
Injektionsgeschwindigkeit	2 μ l/s

Tabelle 2: Detektionsparameter

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	1.200 s
Zelltemperatur	23 °C
Titrationverzögerung	1
Basisannäherung	25
Schwellenwert	300

Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Analyzesystems im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 100 mg/l EOX wurden Standardlösungen von Decachlorbiphenyl in n-Hexan verwendet. Hierfür wurden unterschiedliche Konzentrationen des Standards mit einem konstanten Injektionsvolumen (100 µl) verwendet. Die Kalibrierkurven sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Tabelle 3: Kalibrierdaten

Parameter	Standard	Konzentration [mg/l]
EOX	Decachlorbiphenyl (PCB 209) in n-Hexan	0,05 - 1/1 - 10

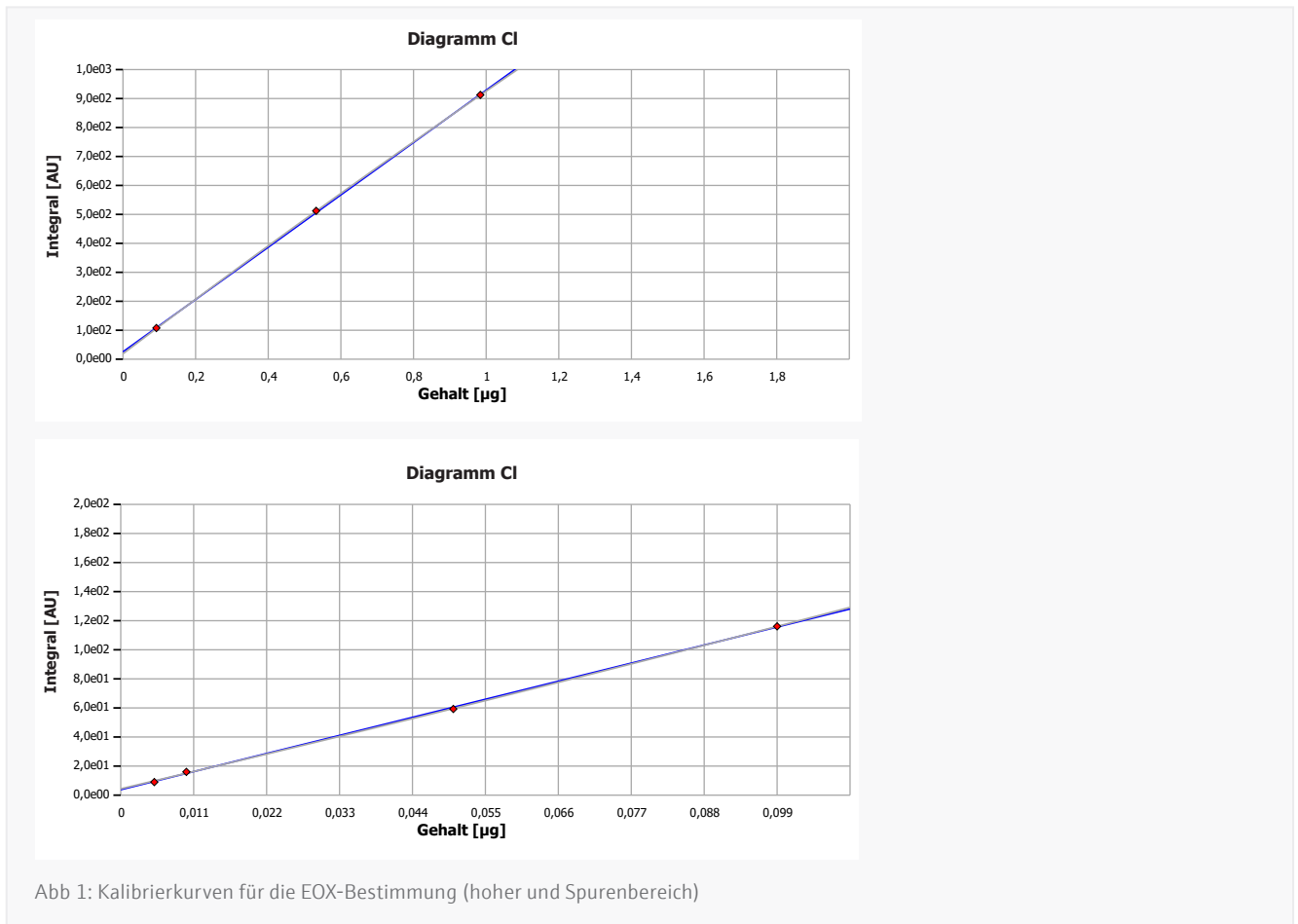


Abb 1: Kalibrierkurven für die EOX-Bestimmung (hoher und Spurenbereich)

Ergebnisse und Diskussion

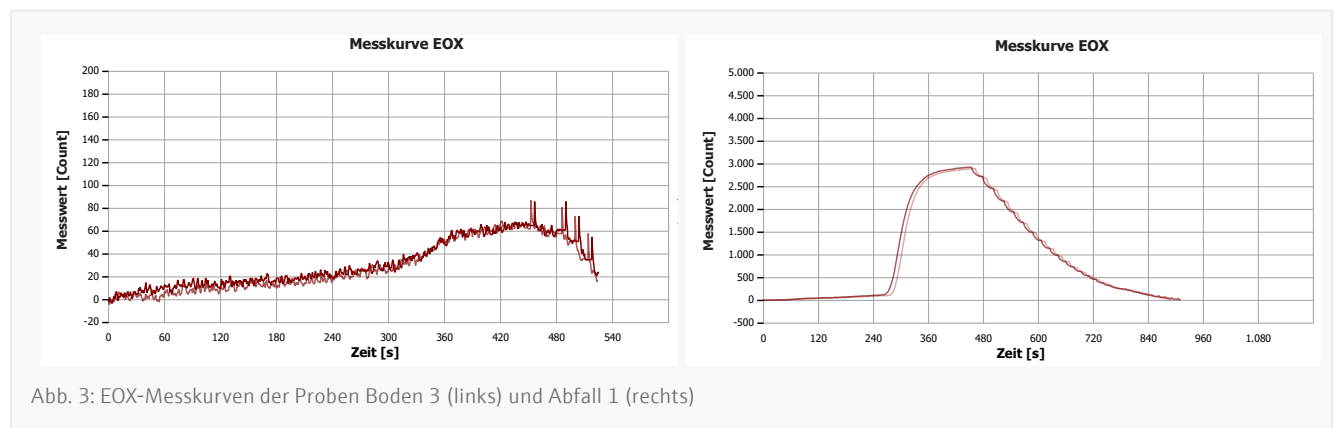
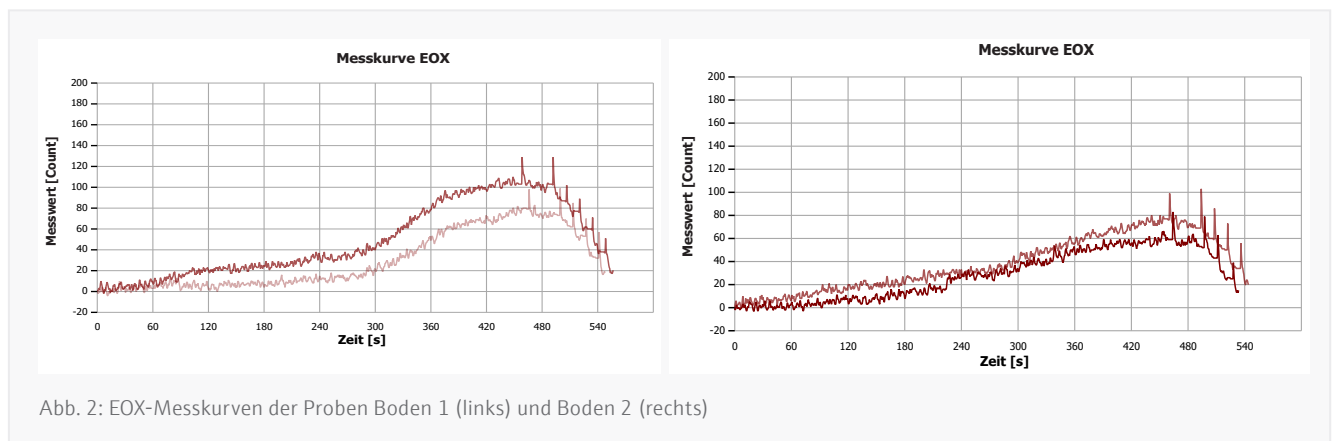
Die EOX-Messungen wurden als Dreifachmessung (mit Ausreißerselektierung zwei aus drei) durchgeführt. Die Messergebnisse sowie die erzielten Standardabweichungen für die Proben und die Kontrollstandards sind in Tabelle 4 und 5 aufgeführt. Repräsentative Messkurven sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

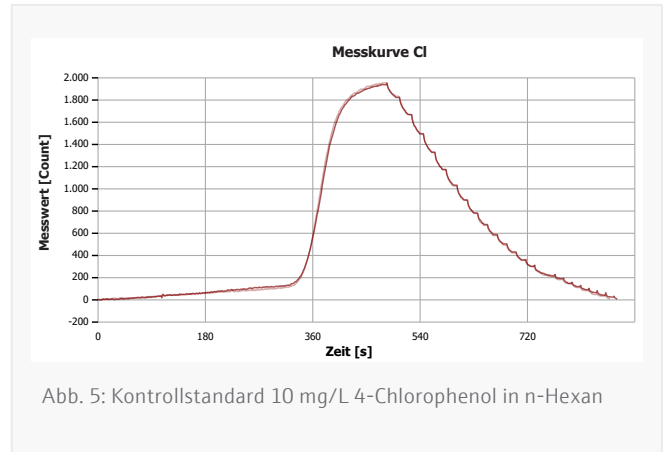
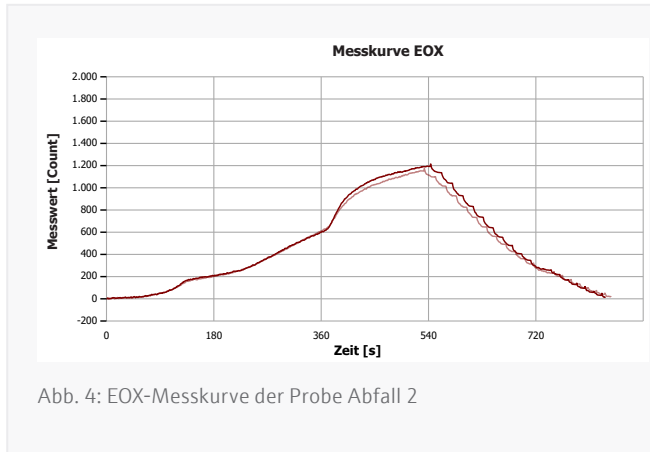
Tabelle 4: Zusammengefasste Ergebnisse der Probenmessungen

Proben-ID	Probengewicht [g]	Ergebnis EOX \pm SD [mg/kg]
Boden 1	9,89	0,33 \pm 0,024
Boden 2	10,57	0,23 \pm 0,023
Boden 3	10,11	0,19 \pm 0,008
Abfall 1	9,96	16,22 \pm 0,36
Abfall 2	9,74	6,35 \pm 0,10

Tabelle 5: Zusammengefasste Ergebnisse der Messungen der Kontrollstandards

Kontrollstandard	Sollwert EOX [mg/l]	Ergebnis EOX \pm SD [mg/l]
4-Chlorphenol in n-Hexan	10	9,91 \pm 0,215
4-Chlorphenol in n-Hexan	1	1,04 \pm 0,017





Die Ergebnisse verdeutlichen die sehr gute Reproduzierbarkeit der EOX-Messungen im Konzentrationsbereich unter 0,5 mg/kg. Die höheren EOX-Gehalte in den kontaminierten Abfallproben wurden mit noch besserer Präzision bestimmt. Dank der sehr guten Empfindlichkeit des Analysators (mit einer Nachweisgrenze von 10 ng Cl absolut) ist es nicht notwendig, die Proben weiter aufzukonzentrieren, indem die gewonnenen Extrakte bis zur Trocknung eingedampft und in einem sehr kleinen Volumen wieder aufgenommen werden. Zusätzlich tragen auch die Stabilität und die geringe Signaldrift des coulometrischen Systems zur zuverlässigen Bestimmung dieser niedrigen Konzentrationen bei. Die Messung in der horizontalen Betriebsart bietet außerdem den Vorteil, dass jegliche Art von organischen Proben mit Hilfe der Flammensensortechnologie zuverlässig quantitativ aufgeschlossen werden. Dies gilt sowohl für sehr leichtflüchtige als auch hochsiedende und viskose Proben. Auch bei der Analyse hochbelasteter Probenextrakte wird ein Verstopfen der Injektionskanüle sicher vermieden, da die Probeninjektion mit kalter Nadel in ein gekühltes Quarzschiffchen erfolgt. Kanülen verstopfen häufiger an Systemen, bei denen die Proben von oben direkt in ein senkrecht angeordnetes heißes Verbrennungsrohr injiziert werden.

Es existiert eine breite Palette von EOX-Grenzwerten für verschiedene Matrices (Böden, Sedimente, verschiedene Abfallarten und deren Eluate) und ihre Verwertungszwecke (Deponierung, Verbrennung, Ausbringung auf landwirtschaftlich genutzt Flächen usw.). Ein Wert von 0,1 mg/kg EOX stellt die strengste Anforderung dar, wobei die Norm DIN 38414-17 einen Anwendungsbereich ab 0,2 mg/kg EOX beschreibt. Die gemessenen Werte zeigen, dass diese Anforderungen mit dem multi X 2500 erfüllt werden können.

Zusammenfassung

Die Messungen haben erfolgreich gezeigt, dass der multi X 2500 in Kombination mit dem Probengeber autoX 112, dem automatischen Schiffchenvorschub ABD und der Flammensensortechnologie eine schnelle und sichere Lösung für die Analyse von EOX in Boden- und Abfallextrakten darstellt. Sowohl sehr niedrige als auch sehr hohe Konzentrationen an EOX können mit ein und derselben Methode in einem Analysezyklus zuverlässig bestimmt werden.

Durch den vom Flammensensor gesteuerten, zeit- und matrixoptimierten Probenaufschluss ist die quantitative Verbrennung jeder Probenkomponente gewährleistet. Rußbildung sowie die Bildung anderer unerwünschter Rückstände werden vermieden. In Kombination mit dem effizienten Auto-Protection-System ermöglicht dies eine hervorragende Reproduzierbarkeit, selbst wenn sehr geringe Konzentrationen bestimmt werden sollen. Ein hoher Probendurchsatz lässt sich leicht mit dem autoX 112 Multi-Matrix-Probengeber realisieren. Feststoffe, Flüssigkeiten, AOX- und EOX-Proben können vollautomatisch entweder durch Quarzschiffchen im horizontalen Betriebsmodus zugeführt oder mittels direkter Injektion mit der Mikroliterspritze (z.B. mit dem autoX 112) in das vertikal angeordnete Verbrennungsrohr eingebracht werden.



Abb. 6: multi X 2500 mit automatischem Schiffchenvorschub (ABD) und autoX 112.

Quellenangaben:

- [1] DIN 38414-17: Bestimmung von extrahierbaren organisch gebundenen Halogenen (EOX)
- [2] EPA 9023: Extractable organic halides (EOX) in solids
- [3] Ersatzbaustoffverordnung, 09.07.2021, BGBl. 2598, Jg. 2021, Teil I Nr. 43
- [4] Deponieverordnung 2008 - DVO 2008, BGBl. II Nr. 39/2008 i.d. Fassung von 2021

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.