

Spurenbestimmung von Bromat in Wasser

Dieser Artikel beschreibt die schnelle und empfindliche Bromatbestimmung in Trink- und Tafelwasser mittels Anionenchromatographie mit Nachsäulenderivatisierung und anschließender spektrophotometrischer Detektion.

Einleitung

Für unser wichtigstes Lebensmittel, das Wasser, sind die strengsten Anforderungen gerade gut genug. Wasser sollte klar, geschmacklich einwandfrei, farb- und geruchslos sowie frei von Viren und Mikroorganismen sein. In vielen Regionen der Erde muss infolge der hydrogeologischen Gegebenheiten häufig auf Oberflächenwasser zurückgegriffen werden. Die häufige Präsenz von pathogenen Keimen sowie die weitverbreiteten Geschmacks- und Geruchsprobleme erfordern den Einsatz starker Desinfektions- beziehungsweise Oxidationsmittel.

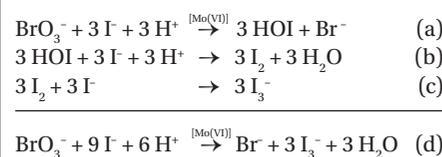
Das weitest verbreitete Desinfektionsmittel ist das Chlor. Es wird seit mehr als 75 Jahren in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Als nachteilig erweisen sich jedoch der unangenehme Geruch und die bei der Reaktion von Chlor mit der ubiquitären organischen Wassermatrix entstehenden Nebenprodukte (disinfection by-products, DBP), wie zum Beispiel die kanzerogenen Trihalomethane. Um die Entstehung letzterer zu vermeiden, erfolgt die Desinfektion von Trinkwasser in jüngster Zeit vermehrt mit stärkeren und bakteriologisch wirksameren Oxidationsmitteln wie Permanganat und Ozon. Allerdings wird im Wasser vorhandenes Bromid unter bestimmten Bedingungen vom Ozon zu Bromat oxidiert. Dieses wird von der IARC (International Agency on Research on Cancer) als potenzielles Kanzerogen eingestuft. Die novellierte Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Union (EU) und die US Environmental Protection Agency (US EPA) begrenzen die maximale Bromatkonzentration in Trinkwasser auf 10 µg/L und in Mineralwasser auf 3 µg/L.

Die Einhaltung dieser Grenzwerte erfordert sehr empfindliche Analysemethoden. Die am weitesten verbreiteten Methoden zur Quantifizierung von Bromat basieren auf der Anionenaustausch-Chromatographie (AEC). Bei der Verwendung der Leitfähigkeitsdetektion können, je nach Applikationsparametern, Nachweisgrenzen von 0,5...20 µg/L erreicht werden. Die wesentlich empfindlichere massenspektrometrische (MS) Detektion erzielt dagegen eine Nachweisgrenze von 6 ng/L [1], ist jedoch mit einem höheren apparativen Aufwand und vergleichsweise hohen Betriebs- und Investitionskosten verbunden. Sowohl die US EPA als auch die EU sind bestrebt, möglichst einfache und robuste Analysemethoden für den Bromatnachweis in Trink- und Mineralwässern zu empfehlen. Eine in ihrer Empfindlichkeit mit der MS-Detektion vergleichbare, aber weniger kostspielige und anspruchsvolle Detektionstechnik ist die Nachsäulenderivatisierung mit anschließender spektralphotometrischer Detektion. Die Nachsäulenderivatisierung von Bromat mit o-Dianisidin (ODA) nach der US-EPA-Methode 317 erzielt Nachweisgrenzen von ca. 200 ng/L [2]. Allerdings ist der Gebrauch des potenziell kanzerogenen ODA ein entscheidender Nachteil. Als Alternative beschreibt die US-EPA-Methode 326 die Nachsäulenderivatisierung von Bromat mittels des wesentlich umweltverträglicheren Iodids. Unter sauren Bedingungen und der katalytischen Wirkung von Molybdat oxidiert Bromat das Iodid zu Triiodid, welches bei 352 nm photometrisch detektiert wird. Die wässrige Probe kann ohne vorherige Probenvorbereitung injiziert werden. Ein im Rahmen des ISO/DIS-Entwurfs 11206 durchgeführter Ringversuch bestätigte erst kürzlich die Vorzüge dieser sogenannten Triiodid-Methode.

Der vorliegende Artikel beschreibt den Einfluss der Parameter pH-Wert, Temperatur, Molybdat- und Iodidkonzentration auf die Empfindlichkeit der Bromatbestimmung. Unter optimierten Bedingungen wurde eine Leitungswasserprobe aus Herisau (Schweiz) auf Bromat untersucht.

Die Triiodid-Methode

Wie oben erwähnt, basiert die Analyse auf der US-EPA-Methode 326. Nach der chromatographischen Trennung der Anionen oxidiert Bromat in saurem Medium unter der katalytischen Wirkung von Ammoniummolybdat-Tetrahydrat, gemäß den Gleichungen (a)–(d), das Iodid zu Triiodid. Wie aus Gleichung (d) ersichtlich, wird das Bromatanion durch diese Reaktion um den Faktor 3 „verstärkt“ (siehe Gleichung).



Die Reaktion (a) erfolgt nur unter Verwendung eines Molybdän(VI)-Katalysators und für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit sind hohe Schwefelsäurekonzentrationen erforderlich. Das vorherige Ansäuern der Kaliumiodidlösung beschleunigt die Oxidation des Iodids; andererseits wird allerdings auch die Bildung störender, gelb gefärbter Triiodidanionen begünstigt [2]. Dieses Problem wird oft durch Online-Ansäuern mit einem Mikro membran-Suppressor gelöst, welcher zwischen einem Misch-T-Stück und dem Nachsäulenreaktor [3, 4] installiert ist. In dieser Arbeit setzen wir einen Schwefelsäureeluenten mit katalytischen Mengen Ammoniummolybdat-Tetrahydrat ein (Abb. 1). Folglich musste nur das Derivatisierungsreagenz, die Kaliumiodidlösung zudosiert werden. Die Triiodid-Methode erlaubt eine selektive Bromatbestimmung und wird nicht von anderen Anionen der Wassermatrix beeinflusst.

Experimentelles

Nachsäulenderivatisierung

Die Nachsäulenderivatisierung läuft im 886 Professional Reactor (Metrohm AG, Schweiz) ab. Eine Peristaltikpumpe fördert die Kaliumiodidlösung mit einer

¹ Metrohm International Headquarters, Herisau (CH)

² Applikon BV, Schiedam (NL)

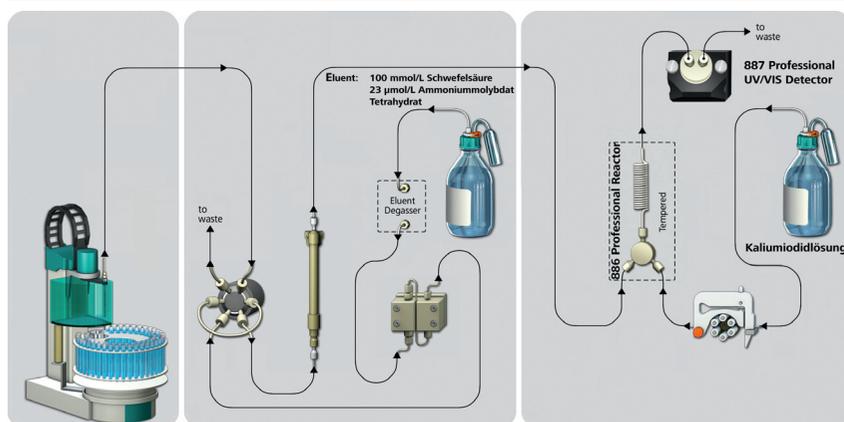


Abb. 1: Schematische Darstellung des IC-Systems mit 886 Professional Reactor und 887 Professional UV/VIS Detector.

Flussrate von 0,2 mL/min in den heizbaren Reaktor (Volumen 0,39 mL; 0,5 mm ID × 2 m), wo sie sich mit dem von der Säule kommenden Schwefelsäureeluenten vermischt. Wie aus *Abbildung 1* ersichtlich, wird das erzeugte Triiodid anschließend im 887 Professional UV/VIS Detector bei einer Wellenlänge von 352 nm detektiert.

Geräte

Die Durchführung der Bromatbestimmungen erfolgte mit dem 850 Professional IC und der Säule Metrosep A Supp 16 - 100/4.0 (beide Metrohm). Alle Versuche wurden mit einem Injektionsvolumen von 10 µL und einer Flussrate von 0,8 mL/min durchgeführt. Die Gerätesteuerung, Datenerfassung und -verarbeitung erfolgte mit der Software MagIC Net™.

Standards, Nachsäulenreagenzien und Eluent

Alle in dieser Arbeit verwendeten Reagenzien waren von höchstem Reinheitsgrad (puriss p.a.). Kaliumiodid, Kaliumbromat, Ammoniummolybdat-Tetrahydrat und die Schwefelsäure stammten von Fluka Analytical (Sigma-Aldrich, Buchs, Schweiz). Alle Lösungen wurden mit Reinstwasser mit einem spezifischen Widerstand von mehr als 18 MΩ·cm hergestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Dieser Artikel untersucht den Einfluss der Temperatur des Nachsäulenreaktors, der Eluentenzusammensetzung (Molybdat- und Schwefelsäurekonzentration) sowie der Konzentration der Kaliumiodidlösung auf die Empfindlichkeit der Triiodid-Methode. Bei Variation jeweils

eines Parameters wurde die Peakfläche des Triiodids – nachfolgend als „Bromatpeak“ bezeichnet – bestimmt. Bei allen Versuchen wurden 10 µL eines 10-µg/L-Bromatstandards injiziert.

Unter den optimierten Bedingungen wurde anschließend eine nicht aufgestockte und eine mit 1 µg/L aufgestockte Leitungswasserprobe aus Herisau (Schweiz) auf ihren Bromatgehalt untersucht.

1. Einfluss der Temperatur

Die Temperatur des Nachsäulenreaktors hat nur einen geringen Einfluss auf die Fläche des „Bromat-Peaks“ (*Abb. 2*). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Salhi und von Gunten [3] kann die Nachsäulenderivatisierung daher bei einer (Nachsäulen-)Reaktor-temperatur von 25 °C durchgeführt werden. Nach Wagner et al. [5] erfordern höhere Flussgeschwindigkeiten ein größeres Reaktionsvolumen und/oder eine höhere Temperatur des Nachsäulenreaktors.

2. Einfluss der Eluentenzusammensetzung

a) Ammoniummolybdat-Tetrahydrat

Durch Variieren der Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration im Eluenten wurde der katalytische Effekt von Molybdat auf die Bildung des Triiodids bei einer konstanten Kaliumiodid-Konzentration (*Abb. 3*) untersucht.

Für Konzentrationen über 23 µmol/L Ammoniummolybdat-Tetrahydrat ergab sich keine signifikante Empfindlichkeitssteigerung. Bei geringeren Konzentrationen resultiert ein Empfindlichkeitsverlust. Die nachstehende Optimierung der Schwefelsäurekonzentration im Eluenten erfolgte mit einer Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration von 23 µmol/L für die Reaktor-temperaturen 25 und 80 °C.

b) Schwefelsäure

Die Schwefelsäurekonzentration im Eluenten hat einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Triiodidbildung.

Schwefelsäurekonzentrationen über 31 mmol/L hatten keinen Einfluss auf die Empfindlichkeit, während geringere Konzentrationen kleinere „Bromat“-Peakflächen erzeugten (*Abb. 4*). Zusätzlich bedingen niedrigere Schwefelsäurekonzentrationen längere Retentionszeiten. Daher erfolgt die Optimierung der Konzentration der Kaliumiodidlösung mit einem 100-mmol/L-Schwefelsäureeluenten.

3. Einfluss der Iodidkonzentration

Um den Effekt der Kaliumiodidkonzentration auf die Bildung des Triiodids zu

TABELLE 1 Optimierte Bedingungen für die ionenchromatographische Trennung und Nachsäulenderivatisierung.	
Trennsäule	Metrosep A Supp 16 - 100/4.0
Eluent	100 mmol/L Schwefelsäure 23 µmol/L Ammoniummolybdat-Tetrahydrat
Flussrate des Eluenten	0,8 mL/min
Probenschleifenvolumen	10 µL
Nachsäulenreagenz	0,26 mol/L Kaliumiodidlösung
Volumen der Reaktors	ca. 0,4 mL
Flussrate Kaliumiodid	0,2 mL/min
Temperatur des Nachsäulenreaktors	25 °C
Wellenlänge des UV-Detektors	352 nm

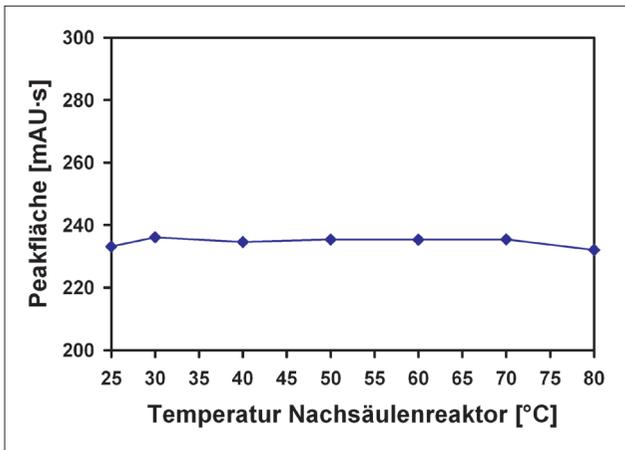


Abb. 2: Peakflächen für 10 µg/L Bromat als Funktion der Temperatur (25, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 °C) des Nachsäulenreaktors. Jeder Messpunkt entspricht dem Mittelwert von vier Bestimmungen.

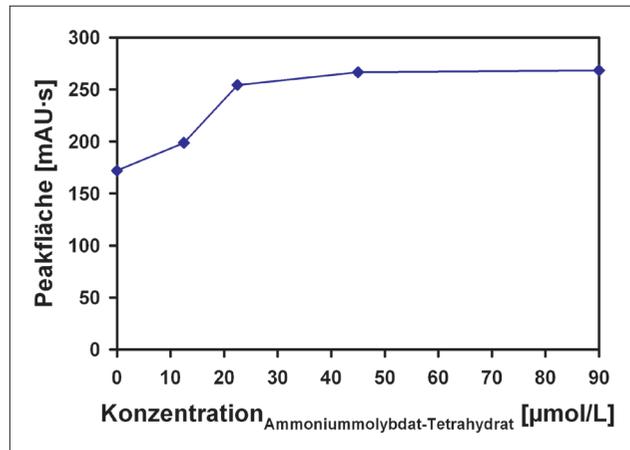


Abb. 3: Peakflächen für 10 µg/L Bromat als Funktion der Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration (0, 12,5; 22,5; 45 und 90 µmol/L). Jeder Messpunkt entspricht dem Mittelwert von fünf Bestimmungen.

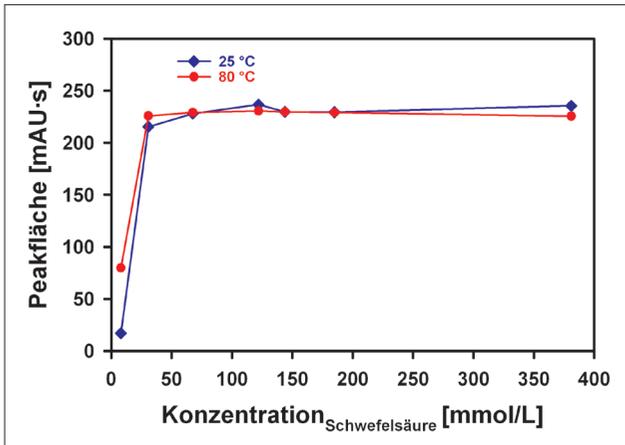


Abb. 4: Peakflächen für 10 µg/L Bromat als Funktion der Schwefelsäurekonzentration (8, 31, 68, 122, 144, 185 und 381 mmol/L) für die Reaktortemperaturen 25 und 80 °C. Die Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration beträgt 23 µmol/L. Jeder Messpunkt gibt den Mittelwert von drei Bestimmungen an.

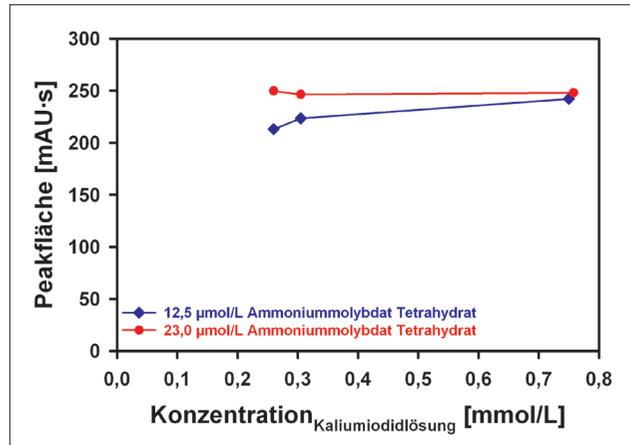


Abb. 5: Peakflächen für 10 µg/L Bromat als Funktion der Kaliumiodidlösungskonzentration (0,26; 0,305 und 0,75 mol/L KI) für die Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentrationen 12,5 µmol/L und 23 µmol/L. Die Schwefelsäurekonzentration betrug 100 mmol/L. Jeder Messpunkt ist der Mittelwert von drei Bestimmungen.

untersuchen, variierte man die Konzentration der Kaliumiodidlösung zwischen 0,26 und 0,75 mol/L.

Die im angegebenen Konzentrationsbereich untersuchte Veränderung der Konzentration der Kaliumiodidlösung hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Empfindlichkeit der Triiodid-Methode (Abb. 5).

4. Analyse einer Leitungswasserprobe

Die optimierte Bromatbestimmung einer Leitungswasserprobe aus Herisau (Schweiz) erfolgte unter den in Tabelle 1 zusammengefassten Bedingungen. Die beiden Peaks im UV-Chromatogramm in Abbildung 6 entsprechen einer Bromatkonzentration von 0,3 beziehungsweise 1,3 µg/L.

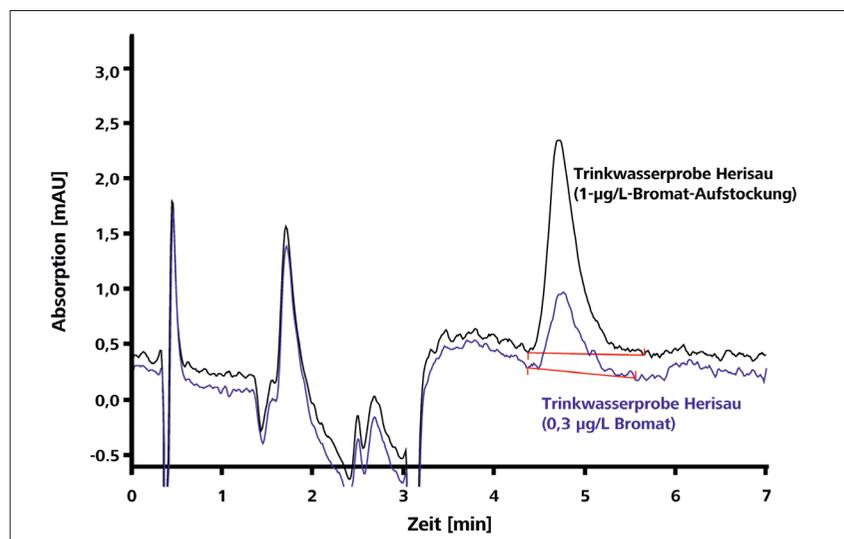


Abb. 6: UV-Anionenchromatogramm einer nicht aufgestockten und mit 1 µg/L Bromat aufgestockten Leitungswasserprobe aus Herisau (Schweiz), welche 0,04 mg/L Fluorid, 7,8 mg/L Chlorid und Nitrat sowie 5 mg/L Sulfat enthält.

Fazit

Bromatpuren im Trinkwasser können mittels Anionenaustauschchromatographie mit gekoppelter Nachsäulenderivatisierung und anschließender UV-Detektion gemäß der US-EPA-Methode 326 schnell und empfindlich nachgewiesen werden. Der einfache Aufbau verwendet einen Schwefelsäureeluenten mit katalytischen Mengen Ammoniummolybdat-Tetrahydrat und eine Kaliumiodidlösung als Nachsäulenreagenz. Die unlängst in einem Ringversuch (Entwurf ISO/DIS 11206) erfolgreich getestete Methode erfordert weder eine Suppression noch aufwendige Probenvorbereitungsschritte. Die Empfindlichkeit der Methode war weder

von der Reaktionstemperatur (25...80 °C) noch von der Iodidkonzentration (0,26...0,75 mol/L KI) abhängig. Dagegen hatten die Molybdat- und Schwefelsäurekonzentration des Eluenten einen signifikanten Einfluss auf die Empfindlichkeit der Methode. Höhere Schwefelsäurekonzentrationen verbesserten die Empfindlichkeit (bis zu 31 mmol/L) und verschoben den „Bromat-Peak“ zu kürzeren Retentionszeiten. Unter optimierten Be-

dingungen kann Bromat im Trink- und Mineralwasser innerhalb weniger Minuten bis in den zweistelligen ng/L-Bereich nachgewiesen werden. ■

Informationen:
 Metrohm Inula GmbH
 Shuttleworthstraße 25
 1210 Wien
 Tel.: +43-1-4056235
 Fax: +43-1-4056235-99
 E-Mail: office@inula.at
 www.inula.at

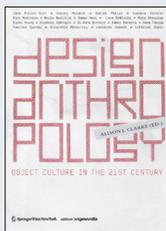
LITERATUR

[1] A. Wille and S. Czyborra, IC-MS coupling – Theory, concepts and applications, Technical Paper, Metrohm AG, Herisau, Switzerland (2007).
 [2] Y. Bichsel and U. von Gunten, Analytical Chemistry 71, 34–38 (1999).

[3] E. Salhi and U. von Gunten, Water Research 33, 3239–3244 (1999).
 [4] H.S. Weinberg and H. Yamada, Analytical Chemistry 70, 1–6 (1998).
 [5] H.P. Wagner et al., Journal of Chromatography A 956, 93–101 (2002).



Neuigkeiten – Design



Design Anthropology
 Alison J. Clarke (Hg.)

Das Buch „Design Anthropology“ versammelt eine einzigartige Reihe von Top-Design-Theoretikern und Sozial-

wissenschaftlern, um die im Wandel begriffene Objektkultur des 21. Jahrhunderts zu erkunden. Der Band bietet die perfekte Einführung in die Fragestellungen, denen sich die Gestalter unserer zunehmend komplexen materiellen Welt gegenübersehen.

2011. 242 S. Broschiert. Text: e.
 ISBN 978-3-7091-0233-6 ► € 38,45

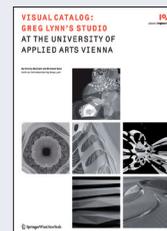


Functional Aesthetics
 Sabine Seymour

„Functional Aesthetics“ ist das Nachfolgebuch von Seymours viel beachtetem „Fashionable Technology“. Anhand von aktuellsten

Beispielen aus dem Bereich Kunst und Design widmet es sich insbesondere ästhetischen und funktionalen Aspekten. Das Buch präsentiert inspirierende Projekte, die zwischen den Polen Mode, Design, Technologie und Wissenschaft oszillieren.

2010. 232 S. Gebunden. Text: e.
 ISBN 978-3-7091-0311-1 ► € 43,95



Visual Catalog: Greg Lynn's Studio at the University of Applied Arts Vienna

K. Balliet, B. Buck (Hg.)

Kristy Balliet und Brennan Buck, Architekten und Assistenten von Greg Lynn, legen einen „Visual Catalog“ der Arbeiten der letzten fünf Jahre des Studio Lynn vor. Es ist ein visueller Katalog projektbezogener Designinnovationen, die mit den Studenten in Workshops erarbeitet wurden.

2010. 176 S. Broschiert. Text: e.
 ISBN 978-3-211-99192-3 ► € 27,45

Bei Fragen oder Bestellung wenden Sie sich bitte an ► Springer-Verlag GmbH, Sachsenplatz 4-6, 1201 Wien, Österreich ► Email: books@springer.at
 ► Preisänderungen und Irrtümer vorbehalten.

11/2010