

Oznaczanie śladowych ilości metodą EPA 326

STRESZCZENIE | Ozonowanie wody zawierającej bromki powoduje tworzenie się bromianów, podejrzanych o działanie rakotwórcze. Bromiany na poziomie śladów są efektywnie wykrywane metodą chromatografii jonowej z reakcją derywatywacji zakolumnowej z trijodkami, zgodnie z metodą EPA 326. W pracy tej określono i zoptymalizowano czynniki mające wpływ na reakcję zakolumnową, której efektywność ma znaczący wpływ na czułość metody.

SŁOWA KLUCZOWE | bromiany, chromatografia jonowa, metoda EPA 326

SUMMARY | Ozonolysis of bromide-containing drinking water results in the formation of bromate, a suspected carcinogen. Bromate is effectively detected at trace-level by ion chromatography followed by post column derivatization with iodide, according to the US EPA Method 326. In this work the derivatization reaction in the post-column reactor was optimized for sensitivity.

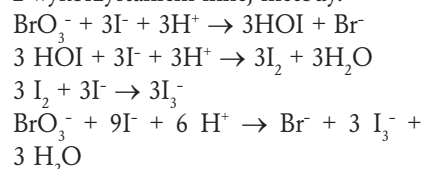
KEY WORDS | bromate, ion chromatography, method EPA 326

Dezynfekcja wody do picia niszczy patogeniczne mikroorganizmy oraz usuwa czynniki powodujące jej przykry smak i/lub zapach. Większość dostawców wody do picia w procesie jej dezynfekcji wykorzystuje chlor. Pomijając fakt nieprzyjemnego smaku, chlor reaguje z wszechobecnymi związkami organicznymi, tworząc szkodliwe produkty uboczne (Disinfection By-Products – DBP), takie jak potencjalnie rakotwórcze trójhalometany. Aby kontrolować ewentualne tworzenie produktów ubocznych, wykorzystywany jest szereg silnych utleniaczy, takich jak nadmanganian czy ozon. Ozon, jako jeden z najbardziej efektywnych utleniaczy, utlenia także naturalnie występujące bromki do bromianów. Od czasu, gdy Międzynarodowa Organizacja Badań nad Rakiem zaklasyfikowała bromiany jako potencjalnie rakotwórcze, stężenie bromianów w wodzie do picia podlegać powinno stałej kontroli. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) i Unia Europejska określiły maksymalne stężenie bromianów w wodzie do picia na 10 ppb ($\mu\text{g}/\text{l}$). W przypadku wód mineralnych zamierzonym celem jest limit stężenia 3 ppb. Aby spełnić wymagania instytucji nadzorujących, konieczne jest wykorzystanie do oznaczania bromianów bardzo czułych metod analitycznych. Najbardziej powszechnie stosowaną metodą ilościowego oznaczania bromianów jest chromatografia jonowa. Detekcja MS oraz detekcja UV/VIS z reakcją zakolumnową (Post Column Reaction – PCR) są najbardziej czułymi technikami detekcji. Derywatywacja zakolumnowa bromianów z o-dianizydyną (ODA) zgodnie z metodą EPA 317 pozwala na osiągnięcie limitów wykrywalności na poziomie 0,2 ppb, jednakże potencjalnie rakotwórczy wpływ ODA jest podstawową wadą tej metody. Alternatywną metodą jest metoda EPA 326 wykorzystująca reakcję zakolumnową bromianów z mniej szkodliwymi jodkami, osiągając limity wykrywalności poniżej 50 ng/l (50 ppt).

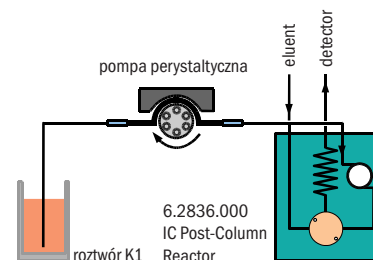
Metoda z trijodkami

Analiza wykorzystuje metodę opisaną przez Agencję Ochrony Środowiska meto-

dę US EPA 326. Jest to metoda derywatywacji zakolumnowej bromianów, wspomaganą przez katalityczny efekt działania molibdenianów, utleniają w środowisku kwaśnym jodki do trijodków. Powstające cząsteczki trijodków wykrywane są z wysoką czułością z detekcją UV przy długości fali 352 nm. Metoda opisana tutaj nadaje się wyłącznie do oznaczania bromianów, jodanów i chlorynów. Pozostałe składniki zawarte w wodzie muszą być oznaczane z wykorzystaniem innej metody.



Pompa perystaltyczna dostarcza roztwór KI do reaktora zakolumnowego, gdzie jest mieszany z eluentem. Powstające trijodki trafiają następnie do detektora UV/VIS.



Rys. 1

Standardowe warunki chromatograficzne

Kolumna: Phenomenex Star Ion A300 HC

Eluent: 100 mmol/l H_2SO_4 i 0,045 mmol/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Przepływ: 1 ml/min

Pętla nastrzykowa: 1000 μL

Odczynnik reakcji PCR: 0,26 mol/l KI

Temperatura reakcji PCR: 25°C

Przepływ odczynnika PCR: 0,25 ml/min

Objętość mieszalnika PCR: 0,4 ml

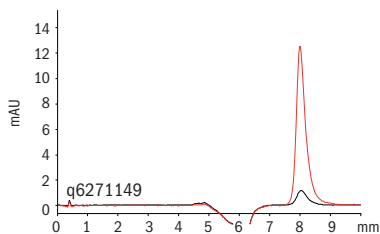
Długość fali: 352 nm

Wzorzec: bromiany 10 ppb

Przeprowadzono badania wpływu temperatury, stężenia molibdenianu, jodków oraz kwasu siarkowego na wydajność me-

Yan Zhen¹, Achim Rumi²

¹ METROHM CHINA LTD., RONG GUANG BLDG. 11 CHANGSHUN ROAD, SHANGHAI 200051, CHINA
² METROHM AG, CH-9101 HERISAU/SWITZERLAND

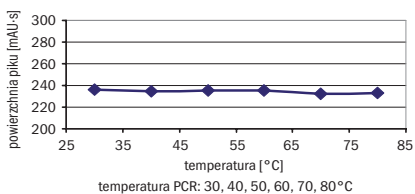


Rys. 2

tody z trijodkami. Jeśli nie zaznaczono inaczej, przedstawione wyniki zostały uzyskane przy wymienionych powyżej warunkach analizy.

Wpływ temperatury

Zmiany temperatury tylko w nieznacznym sposób wpływają na wielkość pików bromianowego. Można zatem przyjąć, iż derywatywacja zakolumnowa może być prowadzona w temperaturze pokojowej.

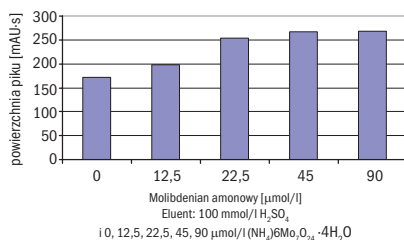


Rys. 3

Wpływ stężenia molibdenianu

W celu określenia wpływu stężenia molibdenianu badano wysokość pików bromianowego dla wzorca bromianów 10 ppb.

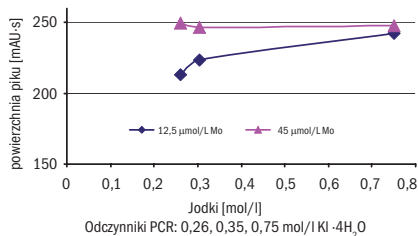
Nie zanotowano znaczącego zwiększenia czułości dla stężenia molibdenianu amonu powyżej 45 $\mu\text{mol/l}$. Dla niższych stężeń zaobserwowano – prowadzą do utraty czułości. W przypadku braku molibdenianu reakcja biegnie tylko z 70-proc. wydajnością.



Rys. 4

Wpływ stężenia jodków

W badanym zakresie stężeń nie zaobserwowano znaczącego wpływu stężenia jodków na czułość metody z trijodkami.

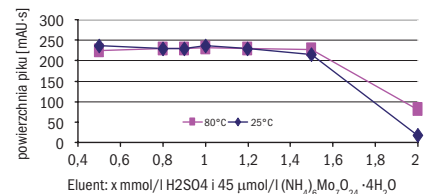


Rys. 5

Wpływ stężenia kwasu siarkowego

Poprzez zmianę stężenia kwasu siarkowego można określić wpływ pH na wielkość pików bromianowego. Wartość pH po zmieszaniu eluentu i odczynnika reakcji zakolumnowej określana była jako funkcja stężenia kwasu siarkowego i wykreślona względem wielkości pików bromianowego.

Nie zauważono wzrostu czułości dla pH poniżej 1,5. Powyżej tego progu wielkość pików bromianowego gwałtownie maleje. Dodatkowo, wzrost pH powoduje wzrost czasu retencji, wydłużając w konsekwencji czas trwania analizy.



Rys. 6

Piśmiennictwo

1. Kitamaki Y. i Takeuchi T.: *Cyclodextrin-aided determination of iodate and bromate in drinking water by microcolumn ion chromatography with precolumn enrichment*. „Analytical Sciences”, 20 (2004), 1399-1402.
2. Artykuł przygotowany za wiedzą i zgodą Metrohm AG na podstawie posteru 'po-ic-bromate_in_water_pcr_triiodide_method.pdf'.