

## Ionenchromatografie mit Nachsäulenderivatisierung

# Spurenbestimmung von Bromat in Wasser

Im vorliegenden Artikel wird eine einfache und empfindliche Methode für die ionenchromatografische Spurenanalyse von Bromat in Trink- und Tafelwasser mit optimierter Nachsäulenderivatisierung und UV-/VIS-Detektion von Triiodid beschrieben.

Andrea Wille<sup>1)</sup>, Rob Proost<sup>2)</sup>  
und Alfred Steinbach<sup>1)</sup>

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 aus hydrogeologischen oder Kapazitätsgründen oft auf Oberflächenwasser zurückgegriffen werden. Infolge der häufigen Präsenz von pathogenen Keimen sowie wegen Geschmacks- und Geruchsproblemen ist in diesen Fällen der Einsatz starker Desinfektions- bzw. Oxidationsmittel unerlässlich.

Das weitestverbreitete Desinfektionsmittel ist Chlor. Es wird seit mehr als 75 Jahren in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Als nachteilig erweisen sich jedoch der oft als störend empfundene Geruch und vor allem die Nebenprodukte, die bei der Reaktion von Chlor mit der ubiquitären organischen Wassermatrix entstehen (disinfection by-products, DBP), wie zum Beispiel die krebserzeugenden Trihalomethane.

Um die Entstehung von Trihalomethanen zu vermeiden, erfolgt die Desinfektion von Trinkwasser in jüngster Zeit vermehrt

mit stärkeren und bakteriologisch wirksameren Oxidationsmitteln wie Permanganat und Ozon. Allerdings kann im Wasser vorhandenes Bromid unter bestimmten Bedingungen vom Ozon zu Bromat oxidiert werden. Bromat wird von der IARC (International Agency on Research on Cancer) als potenzielles Kanzerogen eingestuft. Daher stipulieren die novellierte Trinkwasserrichtlinie der EU und die US Environmental Protection Agency (US EPA) eine maximale Bromatkonzentration von 10 µg/l (10 ppb) für Trinkwasser und 3 µg/l für Mineralwasser.

Die Kontrolle dieser Grenzwerte erfordert sehr empfindliche Analysemethoden. Die am weitesten verbreiteten Methoden zur Quantifizierung von Bromat basieren auf der Anionenaustauschchromatografie (AEC). Bei der Verwendung der Leitfähigkeitsdetektion können, je nach Applikationsparametern, Nachweisgrenzen von 0,1...20 µg/l erreicht werden. Die wesentlich empfindlichere massenspektrometrische Detektion erzielt dagegen eine hervorragende Nachweisgrenze von 6 ng/l [1].

Sowohl die US EPA als auch die EU sind bestrebt, möglichst niedrige Bromatkonzentrationen in Trink- und Mineralwässern mittels einfacher Analysemethoden nachwei-

sen zu können. Eine in ihrer Empfindlichkeit mit der MS-Detektion vergleichbare, aber weniger kostspielige und anspruchsvolle Detektionstechnik ist die Nachsäulenderivatisierung mit anschließender spektralfotometrischer Detektion.

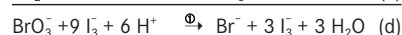
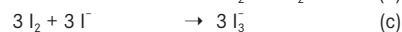
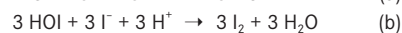
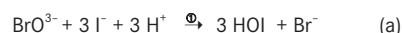
Die Nachsäulenderivatisierung von Bromat mit *o*-Dianisidin (ODA) nach der US-EPA-Methode 317 erzielt Nachweisgrenzen von etwa 200 ng/l [2]. Allerdings ist der Gebrauch des potenziell kanzerogenen ODA ein gewichtiger Nachteil.

Als Alternative dazu beschreibt die US-EPA-Methode 326 die Nachsäulenderivatisierung von Bromat mit dem wesentlich umweltverträglicheren Iodid. Unter sauren Bedingungen und der katalytischen Wirkung von Molybdat oxidiert Bromat das Iodid zu Triiodid, welches bei 352 nm fotometrisch detektiert wird. Die wässrige Probe kann ohne vorherige Probenvorbereitung injiziert werden.

In diesem Artikel wird der Einfluss der Parameter pH-Wert, Temperatur, Molybdat- und Iodidkonzentration auf die Empfindlichkeit der Bromatbestimmung beschrieben. Mithilfe der optimierten Bedingungen wurde eine Grundwasserprobe aus Herisau auf Bromat untersucht.

### Die Triiodid-Methode

Wie oben erwähnt, basiert die Analyse auf der US-EPA-Methode 326. In der Nachsäulenderivatisierung oxidiert Bromat in saurem Medium unter der katalytischen Wirkung von Ammoniummolybdat-Tetrahydrat, gemäss den Gleichungen (a) bis (d), das Iodid zu Triiodid. Wie aus Gleichung (d) ersichtlich ist, wird das Bromatanion durch diese Reaktion um den Faktor 3 «verstärkt».



Mo(VI) = [Mo(VI)]

Die Reaktion (a) erreicht nur unter Verwendung eines Molybdän(VI)-Katalysators und bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen eine ausreichend hohe Geschwindigkeit. Das vorherige direkte Ansäuern der Kaliumiodidlösung beschleunigt jedoch die Oxidation von Iodid durch Sauerstoff und resultiert in der Bildung von störenden Triiodidanio-

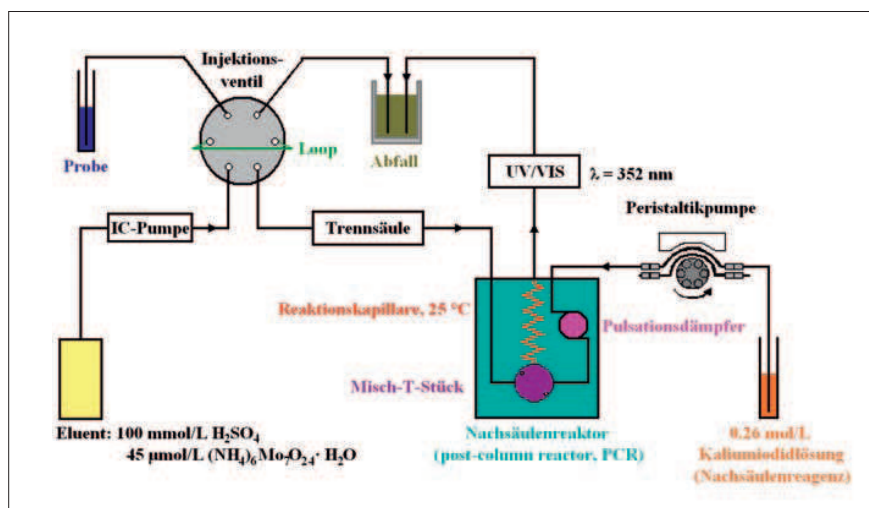
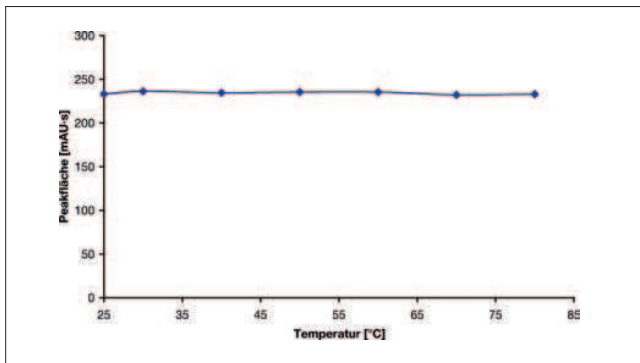


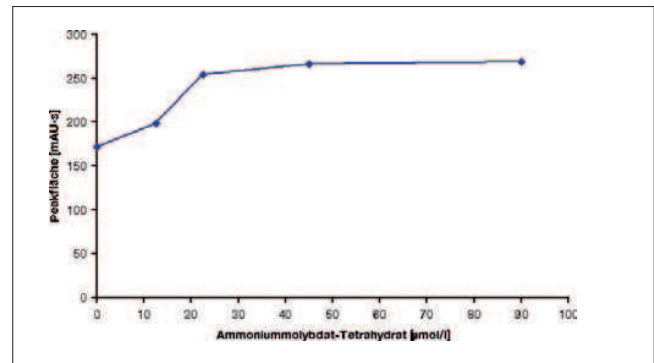
Bild 1: Schematische Darstellung des IC-Systems.

<sup>1)</sup> Metrohm AG, Oberdorfstrasse 68, CH-9101 Herisau/Schweiz

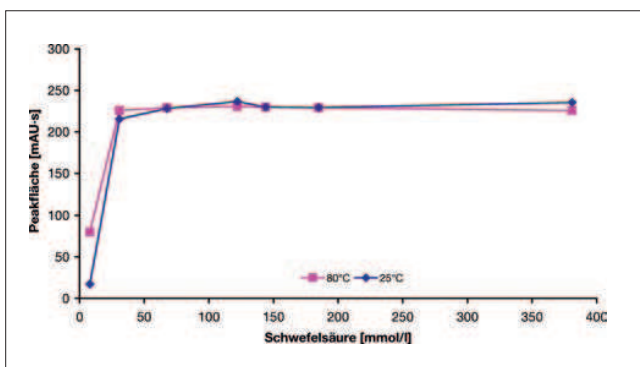
<sup>2)</sup> Applikon BV, Postbus 149, Schiedam NL-3100/Niederlande



**Bild 2:** Peakflächen für 10 µg/l Bromat als Funktion der Temperatur (25, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 °C) der PCR-Reaktionskapillare. Jeder Messpunkt entspricht dem Mittelwert von vier Bestimmungen.

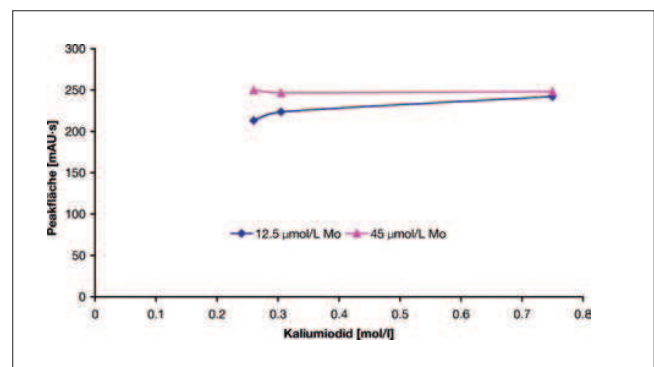


**Bild 3:** Peakflächen für 10 µg/l Bromat als Funktion der Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration (0, 12,5, 22,5, 45 und 90 µmol/l). Jeder Messpunkt entspricht dem Mittelwert von fünf Bestimmungen.



**Bild 4:** Peakflächen für 10 µg/l Bromat als Funktion der Schwefelsäurekonzentration (8, 31, 68, 122, 144, 185 und 381 mmol/l). Die Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration beträgt 45 µmol/l. Jeder Messpunkt ist der Mittelwert von drei Bestimmungen.

Bilder: Metrohm



**Bild 5:** Peakflächen für 10 µg/l Bromat als Funktion der Kaliumiodidkonzentration (0,26, 0,305 und 0,75 mol/l KI). Die Ammoniummolybdat-Tetrahydrat- (45 µmol/l bzw. 12,5 µmol/l) und Schwefelsäurekonzentration (100 mmol/l) im Eluenten wurden konstant gehalten. Jeder Messpunkt ist der Mittelwert von drei Bestimmungen.

nen [2] im Reagenz, das sich dabei gelb verfärbt. Dieses Problem wird oft durch Online-Ansäuern mit einem Mikromembran-Suppressor gelöst, welcher zwischen dem Misch-T-Stück und der Reaktionskapillare [3, 4] installiert ist.

In dieser Arbeit wurde hingegen ein Schwefelsäureeluent mit katalytischen Mengen Ammoniummolybdat-Tetrahydrat eingesetzt (Bild 1). Folglich musste nur die Kaliumiodidlösung als Derivatisierungsreagenz hinzugegeben werden. Diese Methode ist für die selektive Bromatbestimmung ideal und wird von anderen Trinkwasser-Matrixanionen nicht beeinflusst.

## Experimentelles

### Nachsäulenderivatisierung

Die Nachsäulenderivatisierung wird mit einem IC-Nachsäulenreaktor (post-column reactor, PCR; Metrohm AG, Schweiz) durchgeführt. Eine Peristaltikpumpe fördert die Kaliumiodidlösung mit einer Flussrate von 0,25 ml/min in die Reaktionskapillare des PCR (Volumen 0,4 ml), wo sie sich mit dem sauren Eluenten von der Säule vermischt. Ein integrierter Pulsationsdämpfer sorgt für

einen stabilen Reagenzfluss. Wie Bild 1 zeigt, wird das erzeugte Triiodid anschließend durch den UV-/VIS-Detektor geleitet, wo es mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 26 400 l/(mol·cm) bei einer Wellenlänge von 352 nm detektiert wird.

### Geräte

Die Durchführung aller Versuche erfolgte mit dem Ionenchromatografen 844 UV/VIS Compact IC (Metrohm AG) und der Säule Star Ion A300 HC (Phenomenex Inc., Torrance, California, USA). Die Flussrate der mobilen Phase betrug bei allen Versuchen 1 ml/min, das Injektionsvolumen 1000 µl. Die Gerätesteuerung, Datenerfassung und -verarbeitung erfolgte mit der Software Metrodata IC Net.

### Standards, Nachsäulenreagenzien und Eluent

Alle in dieser Arbeit verwendeten Reagenzien waren von höchstem Reinheitsgrad (puriß p.a.). Kaliumiodid, Ammoniummolybdat-Tetrahydrat, Kaliumbromat-Standard, und die Schwefelsäure stammten von Fluka Analytical (Sigma-Aldrich, Buchs, Schweiz).

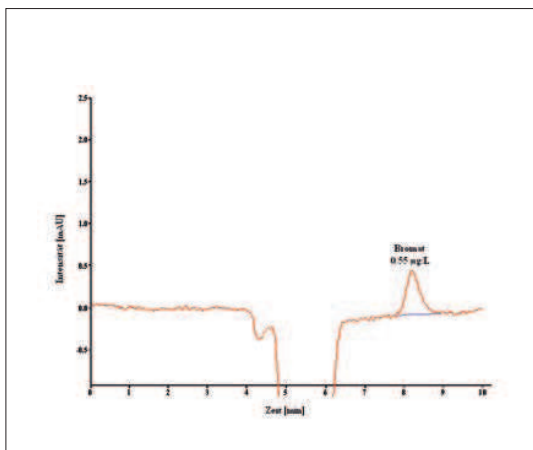
Alle Lösungen wurden mit Reinstwasser mit einem spezifischen Widerstand von mehr als 18 MΩ·cm hergestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

Dieser Artikel befasst sich mit der Untersuchung des Einflusses der Temperatur der PCR-Reaktionskapillare, der Eluentenzusammensetzung (Molybdat- und Schwefelsäurekonzentration) sowie der Kaliumiodidkonzentration auf die Empfindlichkeit der Triiodid-Methode. Jeweils ein Parameter wurde variiert und die resultierende Peakfläche aufgezeichnet. Für alle Versuche wurden 1000 µl eines 10-µg/l-Bromatstandards injiziert. Unter den optimierten Bedingungen wurde der Bromatgehalt in einer Leitungswasserprobe aus Herisau (Schweiz) bestimmt.

### Einfluss der Temperatur

Die Temperatur des PCR hat nur einen geringen Einfluss auf die Fläche des «Bromat-Peaks» (Bild 2). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Salhi und von Gunten [3] kann die Nachsäulenderivatisierung daher bei einer PCR-Reaktionskapillartemperatur



**Bild 6:** UV-Anionenchromatogramm von Leitungswasser aus Herisau, das 0,04 mg/l Fluorid, 7,8 mg/l Chlorid und Nitrat sowie 5 mg/l Sulfat enthält.

von 25 °C durchgeführt werden. Nach Wagner et al. [5] erfordern höhere Flussgeschwindigkeiten ein grösseres Reaktionsvolumen und/oder eine höhere Temperatur der Reaktionskapillare.

**Einfluss der Eluentenzusammensetzung Ammoniummolybdat-Tetrahydrat**

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

Für Konzentrationen über 45 µmol/l Ammoniummolybdat-Tetrahydrat ergab sich keine signifikante Empfindlichkeitssteigerung mehr. Bei geringeren Konzentrationen resultiert ein Empfindlichkeitsverlust. Alle weiteren Versuche wurden bei einer PCR-Temperatur von 25 °C mit einer Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration von 45 µmol/l durchgeführt.

**Schwefelsäure**

Durch das Variieren der Schwefelsäurekonzentration im Eluenten kann der Einfluss auf die Fläche des «Bromat-Peaks» evaluiert werden (Bild 4).

Für Schwefelsäurekonzentrationen über 31 mmol/l wurden keine Empfindlichkeitsverbesserungen mehr erzielt. Unterhalb dieses Schwellenwertes nimmt die Empfindlichkeit des «Bromat-Peaks» rasch ab. Zusätzlich resultieren niedrigere Schwefelsäurekonzentrationen in längeren Retentionszeiten. Die weiteren Versuche wurden mit einer Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentration von 45 µmol/l und einer Schwefelsäurekonzentration von 100 mmol/l durchgeführt.

**Einfluss der Iodidkonzentration**

Um den Effekt der Kaliumiodidkonzentration auf die Bildung des Triiodidions zu untersuchen, variierte man die KI-Konzentration zwischen 0,26 und 0,75 mol/l.

Die im angegebenen Konzentrationsbereich untersuchte Veränderung der Iodidkonzentration hat keinen signifikanten Einfluss auf die Empfindlichkeit der Triiodid-Methode (Bild 5).

**Analyse von Leitungswasser**

Die Bromatbestimmung einer Leitungswasserprobe aus Herisau (Schweiz) erfolgte unter den in Tabelle 1 zusammengefassten optimierten Bedingungen. Der in Bild 6 gezeigte Peak im UV-Chromatogramm entspricht einer Bromatkonzentration von 0,55 µg/l.

**Schlussfolgerungen**

Spuren von Bromat können nach der US-EPA-Methode 326 (Anionenaustauschchromatografie gefolgt von der Nachsäulenderivatisierung und anschließender UV-Detektion) nachgewiesen werden. Der einfache Aufbau verwendet einen Schwefelsäureeluenten mit katalytischen Mengen Ammoniummolybdat-Tetrahydrat und eine Kaliumiodidlösung als Nachsäulereagens. Die präsentierte Methode erfordert weder eine Suppression noch aufwendige Probenvorbereitungsschritte.

Die Empfindlichkeit der Methode war weder von der Reaktionstemperatur (25 bis 80 °C) noch von der Iodidkonzentration (0,26 bis 0,75 mol/l KI) abhängig. Im Gegensatz dazu hatten die Molybdat- und Schwefelsäurekonzentrationen einen signifikanten Einfluss auf die Empfindlichkeit der Methode. Zunehmende Schwefelsäurekonzentrationen verbesserten die Empfindlichkeit (bis zu 31 mmol/l) und verschoben den «Bromat-Peak» zu kürzeren Retentionszeiten. Die besten Ergebnisse ergaben Ammoniummolybdat-Tetrahydrat-Konzentrationen von 45 µmol/l im Eluenten. Unter Verwendung der optimalen Bedingungen für die Triiodid-Methode wird eine Nachweisgrenze für Bromat von weniger als 50 ng/l (= 50 ppt) erreicht.

**Literatur**

[1] A. Wille and S. Czyborra, «IC-MS coupling – Theory, concepts and applications», Technical Paper, Metrohm AG, Herisau (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).

Labor-Industrietechnik-Engineering

**GlasKeller-Labortechnik**

- Reaktoren / Bioreaktoren
- Dünnschicht-Verdampfer
- Kurzweg-Destillierapparate
- Druck-/Filter-Nutschen
- SICHERHEITS-Gaswäscher
- SICHERHEITS-Scheidetrichter
- Spezialapparate

**GlasKeller-Technie**

- Reaktoren-Modulsysteme
- Verdampfer
- Destillierapparate
- Kondensatoren

Verschiedene Werkstoffe

**GlasKeller**  
 www.glaskeller.ch  
 Tel. +41 (0)61 386 87 00  
 Postfach CH-4002 Basel

Trennsäule	Phenomenex Star Ion A300 HC
Eluent	100 mmol/l Schwefelsäure 45 µmol/l Ammoniummolybdat-Tetrahydrat
Flussrate des Eluenten	1 ml/min
Probenschleifenvolumen	1000 µl
Nachsäulereagens	0,26 mol/l Kaliumiodidlösung
Volumen der Reaktionskapillaren	0,4 ml
Flussrate Kaliumiodidlösung	0,25 ml/min
Temperatur der PCR-Reaktionskapillare	25 °C
Wellenlänge des UV-Detektors	352 nm

**Tabelle 1:** Optimierte Bedingungen für die ionenchromatografische Trennung und die Nachsäulenderivatisierung.