



Application Note AN-U-049

Analyse von Bromat in Trinkwasser gemäß ISO 11206 und EPA 317

Verbesserung der Präzision und Empfindlichkeit beim Nachweis
von Bromatspuren mit IC-UV/VIS

Sauberes Trinkwasser ist für den Menschen lebensnotwendig und oft auch ein Privileg. Unabhängig davon, ob es sich bei der Quelle um Oberflächen- oder Grundwasser handelt, erfordert die Anwesenheit von pathogenen Bakterien, schlechtem Geschmack und ein wahrnehmbarer Geruch Desinfektionsverfahren, um eine angemessene Qualität für Trinkwasserzwecke zu gewährleisten [1,2]. Die Chlorierung wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts als Standardverfahren zur Wasseraufbereitung eingeführt. Jahrhundert als Standardverfahren zur Wasseraufbereitung eingeführt. Dieses Verfahren half, die menschliche Gesundheit zu schützen und die Sterblichkeit durch mikrobielle Infektionen und Krankheiten, die durch Wasser übertragen werden, zu verringern [3,4]. Bei der Chlorierung entstehen jedoch schädliche Nebenprodukte (z. B. Trihalomethane) aus der Reaktion von Chlor mit organischen

Wasserbestandteilen. Um solche Reaktionen zu vermeiden, werden bei modernen Desinfektionsverfahren starke Oxidationsmittel wie Permanganat oder Ozon eingesetzt. Wenn das Wasser jedoch Bromid enthält, führen Ozonierung und Oxidation zur Bildung von Bromat, einem potenziellen Karzinogen. Daher ist für Bromat ein Höchstwert von 10 µg/L im Trinkwasser vorgeschrieben, und es ist eine regelmäßige Überwachung erforderlich, um die Wasserqualität zu gewährleisten. Die Ionenchromatographie (IC) ist ein robustes, effizientes und empfindliches Verfahren zur Überwachung von Bromat selbst im Spurenbereich gemäß ISO 11206 und EPA Methode 317. Die spezifische Nachsäulenreaktion (PCR) des bromatbildenden Triiodids ermöglicht die Bestimmung von Konzentrationen bis zu 1 µg/L - selbst in carbonat- und chloridreichen Matrices.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

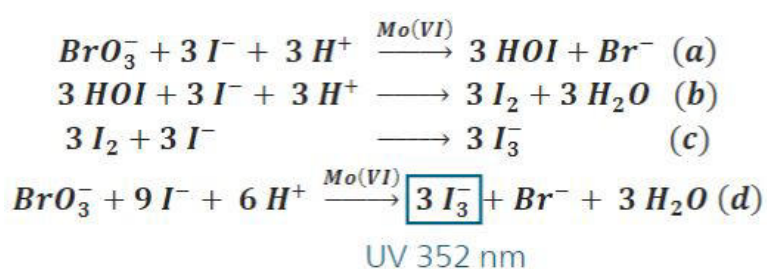
Um die Zuverlässigkeit und Gültigkeit dieser Methode zu testen, wurden dotierte und nicht dotierte Leitungswasser- (Zürich, Schweiz) und Mineralwasserproben (Evian) analysiert. Zusätzlich zu den aufgestockten Schweizer Leitungswasserproben (0,2 und 1 µg/L Bromat) wurden auch Spuren von Bromat in carbonat- und chloridreichen Matrices

untersucht, um eine störungsfreie Analyse nachzuweisen. Für diese Tests wurden 0,2 µg/L Bromat zu Evian-Wasser (357 mg/L Carbonat und 5 mg/L Chlorid) und zu dotiertem Reinstwasser (UPW mit 100-500 mg/L Carbonat und 5-100 mg/L Chlorid) hinzugefügt.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die IC-Trennung mit Nachsäulenreaktion (PCR) und anschließender UV/VIS-Detektion ist eine spezielle Methode zur Bestimmung sehr niedriger Bromatkonzentrationen in Wasser. Nach der Trennung des Bromats von den Matrixkomponenten auf einer analytischen Säule wird über die PCR (**Reaktion 1**) Triiodid gebildet. Diese Reaktion ist sehr spezifisch und ermöglicht die empfindliche Bestimmung von Bromat durch die Detektion des Triiodids bei einer Wellenlänge von 352 nm. Aufgrund der hohen Selektivität ist der Einfluss von Interferenzen deutlich reduziert. Dies ermöglicht die Spurendetektion von Bromat auch in carbonat- und chloridreichen Matrices. Der Aufbau ist einfach (930 Compact IC Flex, 947 Professional UV/VIS-Detektor,

ein Probenwechsler und ein Dosino für die präzise Zugabe von Reagenzien) und entspricht der **US EPA-Methode 317** und **DIN EN ISO 11206**. Die Trennung von Bromat von den anderen Anionen erfolgt mit der **Metrosep A Supp 17 - 250/4.0-Säule** und einem Schwefelsäure-Molybdat-Eluenten. Der Eluent, der Molybdat als Katalysator für die PCR enthält, wird kontinuierlich durch die Säule gepumpt. Vor dem Eintritt in den Reaktorblock wird Kaliumiodid (**Reaktion 1**) mit einem Dosino zugegeben, um Triiodid zu bilden und anschließend im UV/VIS zu detektieren. Die Kalibrierung dieses Aufbaus reichte von 1-20 µg/L bei einem Injektionsvolumen von 1000 µl.



Reaktion 1. Reaktionsweg von Bromat mit Iod und Molybdat als Katalysator in saurer Lösung unter Bildung von Triiodid, wie in den Triiodid-Methoden in US EPA 317 und ISO 11206 beschrieben. Die Reaktion erfolgt nach der Säule und vor der spektroskopischen Detektion von Triiodid bei 352 nm.

Wenn jedoch Bromat in sehr niedrigen Konzentrationen **unter 1 µg/L** und insbesondere **neben hohen Chlorid- oder Carbonatkonzentrationen bestimmt werden muss**, kann der Aufbau leicht an diese Anforderungen angepasst werden. Auch in diesem Fall wird die PCR mit anschließender UV/VIS-Detektion eingesetzt, um eine selektive Bromatbestimmung zu gewährleisten. Für die analytische Trennung von Bromat in einer komplexen

Matrix wird die hochkapazitive Säule **Metrosep A Supp 10 - 100/4.0** und ein alkalischer Bicarbonat-Eluent verwendet. Um die Stabilität der Basislinie zu erhöhen und die besten Reaktionsbedingungen zu schaffen, wird vor der Zugabe der PCR-Reagenzien eine **chemische Suppression** durchgeführt (**Abbildung 1**). Bei einem Injektionsvolumen von 1325 µl ist hiermit ein zuverlässiger Nachweis von **0,05-5 µg/L** Bromat möglich.

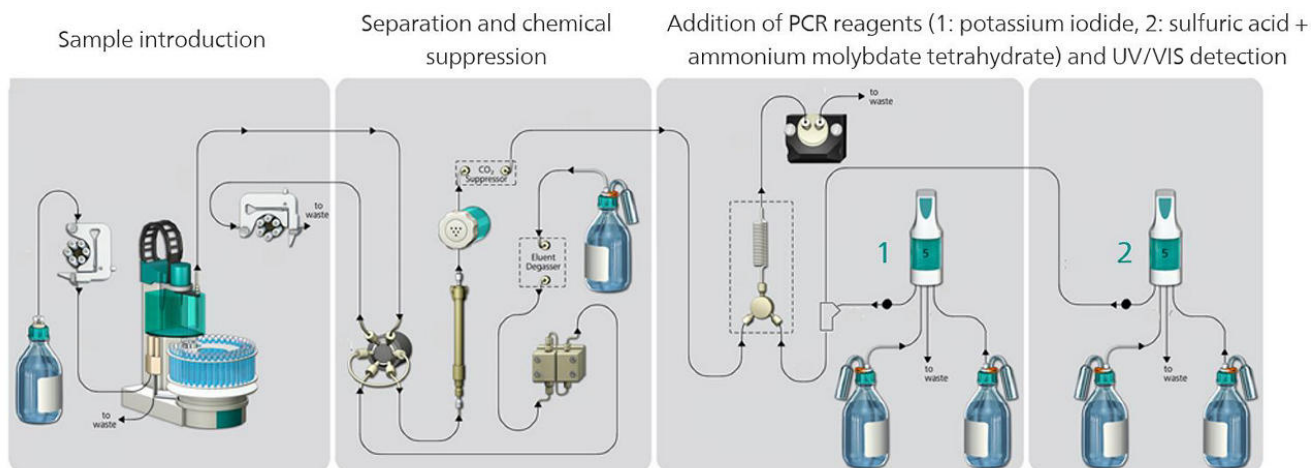


Abbildung 1. IC-Systemkonfiguration für die Spurenbestimmung von Bromat in Wasser mit der Metrosep A Supp 10-Säule, chemischer Suppression, PCR und UV/VIS-Detektion.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abbildung 2A zeigt die Ergebnisse der Bromatbestimmung mit der Metrosep A Supp 17 Säule und saurem Eluenten. Mit dem einfachen Aufbau (d. h. ein Dosino für die Reagenzienzugabe) und einem Injektionsvolumen von 1000 µl können Bromatkonzentrationen von 1-20 µg/L mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Die Anwesenheit von Chlorid oder Carbonat in der Probenmatrix kann die Retentionszeit und die Peakform von Bromat beeinflussen. Um dies zu vermeiden, trennt die hochkapazitive Metrosep A Supp 10-Säule mit hoher Kapazität das Bromat vor der PCR- und UV/VIS-Detektion effizient von diesen Matrixkomponenten. Dadurch ist der Nachweis von Bromat bis zu 0,05 µg/L in Matrices mit bis zu 200 mg/L Carbonat und 100 mg/L Chlorid möglich (**Abbildung 2B**). Die Retentionszeit für Bromat ist in beiden Systemen

vergleichbar und beträgt weniger als 10 Minuten. Dies ermöglicht die Analyse von mindestens 100 Proben pro Tag ermöglicht. Die Wiederfindungsraten der aufgestockten Proben aus einem matrixreichem Reinstwasser und aus dem Schweizer Leitungswasser lagen zwischen 85 und 105 %. Die Leitungswasserproben enthielten etwas Bromat (2,3 µg/L). In den carbonat- und chloridreichen Evian-Proben wurde jedoch kein Bromat nachgewiesen. Aufstockungen im Spurenbereich von 0,2 µg/L Bromat wurden mit einer Wiederfindungsrate von 85 % bestimmt. Für den UV/VIS-Nachweis wurde eine Wellenlänge von 352 nm gewählt. Dies verringert das Basislinienrauschen, da einige Spezies aus dem Eluenten und den Proben bei dieser Wellenlänge nicht absorbieren.

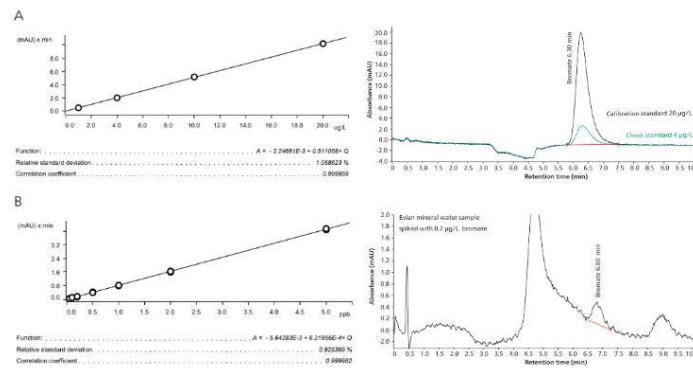


Abbildung 2. Bromatbestimmung nach US EPA 317 und ISO 11206 mit der Metrosep A Supp 17 Säule (A) und in carbonatreichen Matrices mit der Metrosep A Supp 10 Säule (B). Die Kalibrierung für den einfachen Aufbau mit der Metrosep A Supp 17-Säule (A) lag im Bereich von 1-20 $\mu\text{g/L}$ Bromat. Das Chromatogramm zeigt die UV/VIS-Absorption von Bromatstandards von 20 $\mu\text{g/L}$ und 4 $\mu\text{g/L}$. Die Bromatkalibrierung im Spurenbereich unter Verwendung der Metrosep A Supp 10-Säule (B) reichte von 0,05-5,0 $\mu\text{g/L}$ (Standard Bracketing). Das Chromatogramm zeigt eine dotierte Evian-Mineralwasserprobe (0,2 $\mu\text{g/L}$ Bromat in der carbonat- und chloridreichen Matrix, Spike-Wiederfindung von 85%).

FAZIT

Die Wasserdesinfektion (z. B. Chlorierung) ist ein notwendiges Verfahren, um uns vor Krankheiten zu schützen. Leider kann sie mit Nachteilen wie einem unangenehmen chemischen Geruch und der Bildung gefährlicher Desinfektionsnebenprodukte (z. B. krebserregende Trihalogenmethane) verbunden sein. Obwohl moderne Technologien wie die Ozonierung dem Wasser einen besseren Geschmack verleihen, können krebserregende Nebenprodukte wie Bromat oder Halogenessigsäuren entstehen, wenn Bromid oder andere Halogene vor der Behandlung im Quellwasser vorhanden sind. Daher ist die Überwachung des Trinkwassers auf solche Desinfektionsnebenprodukte von großer Bedeutung. Die EU- und US-EPA-Verordnungen legen die maximal zulässige Bromatkonzentration im Trinkwasser auf 10 $\mu\text{g/L}$ fest. Die EPA hat versucht, noch niedrigere Grenzwerte für die Bromatkonzentration festzulegen, mit dem Ziel einer maximalen Verunreinigung von Null für Trinkwasser [5]. Für abgefüllte natürliche Mineral- und Quellwässer, die mit Ozon desinfiziert wurden, hat die EU den Grenzwert für Bromat auf 3 $\mu\text{g/L}$ gesenkt [6]. Bei der Abwasserbehandlung kann die Bromatbildung zu einer kritischen Bedrohung für

die Umwelt werden, da das behandelte Abwasser direkt in Flüsse und andere Wasserquellen gelangt. Ein empfindlicher Bromatnachweis ist unerlässlich und erfordert Flexibilität, um für verschiedene Matrices und niedrige Nachweisgrenzen geeignet zu sein.

IC mit PCR und UV/VIS-Detektion bietet eine spezifische und empfindliche Methode zur Bromatanalyse, die den Anforderungen der EPA-Methode 317 und der ISO 11206 entspricht. Da diese Technik sehr flexibel ist, kann Trinkwasser ebenso einfach analysiert werden wie Wasserproben mit hoher Matrixbelastung. Es sind nur geringe Anpassungen der Trennsäule und der PCR-Reagenzien erforderlich. Zudem ist die Technik automatisiert, was eine effiziente Analyse und einen hohen Probendurchsatz ermöglicht - ideal für den Routinebetrieb. Der komplette Aufbau kann mit Inline-Probenvorbereitungstechniken (z. B. Ultrafiltration oder Verdünnung) aufgerüstet werden, was die Effizienz der Methode weiter erhöht und den Anwendungsbereich auf komplexere Probenmatrices erweitert.

REFERENZEN

1. Boorman, G. A.; Dellarco, V.; Dunnick, J. K.; et al. Drinking Water Disinfection Byproducts: Review and Approach to Toxicity Evaluation. *Environmental Health Perspectives* **1999**, *107*, 207–217. <https://doi.org/10.2307/3434484>.
2. Wille, A.; Proost, R.; Steinbach, A. Spurenbestimmung von Bromat in Wasser. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* **2010**, *62* (11/12), 27–30.
3. Mughal, F. Chlorination of Drinking Water and Cancer: A Review. *J Environ Pathol Toxicol Oncol* **1992**, *11* (5–6), 287–292.
4. Evans, S.; Campbell, C.; Naidenko, O. V. Analysis of Cumulative Cancer Risk Associated with Disinfection Byproducts in United States Drinking Water. *Int J Environ Res Public Health* **2020**, *17* (6), 2149. <https://doi.org/10.3390/ijerph17062149>.
5. Bonacquisti, T. P. A Drinking Water Utility's Perspective on Bromide, Bromate, and Ozonation. *Toxicology* **2006**, *221* (2–3), 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.02.010>.
6. European Commission. Commission Directive 2003/40/EC. Establishing the List, Concentration Limits and Labelling Requirements for the Constituents of Natural Mineral Waters and the Conditions for Using Ozone-Enriched Air for the Treatment of Natural Mineral Waters and Spring Waters. *Off J of EU* **2003**.

Interne Referenzen: AW IC CH6-1398-052020; AW IC

AE-0126-112020

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

GERÄTEKONFIGURATION



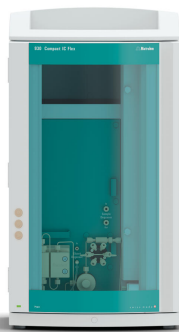
947 Professional UV/VIS Detector Vario SW

Der intelligente Ein-Wellenlängen-Detektor, 947 Professional UV/VIS Detector Vario SW, ermöglicht die sichere und zuverlässige Quantifizierung von Substanzen, die im ultravioletten oder sichtbaren Bereich aktiv sind. Es kann eine Wellenlänge ausgewählt werden.



Metrosep A Supp 17 - 250/4.0

Die Metrosep A Supp 17 - 250/4.0 kombiniert eine hohe Trennleistung mit einem guten Preis/Leistungsverhältnis und dies ohne dass ein Säulenofen benötigt wird. Das verwendete Grundmaterial Polystyrol/Divenylbenzol garantiert eine lange Lebensdauer der Säule. Auf dieser Säule lassen sich komplexe Trennaufgaben lösen.

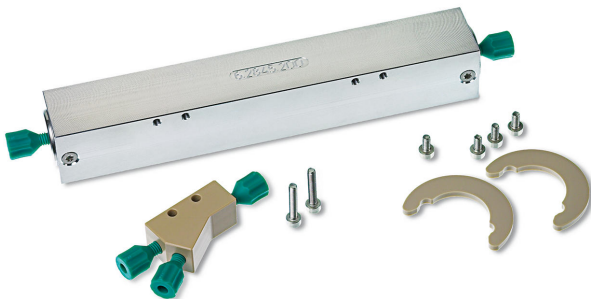


930 Compact IC Flex Oven/Deg

Der 930 Compact IC Flex Oven/Deg ist das intelligente Compact-IC-Gerät mit **Säulenofen, ohne Suppression** und mit eingebautem **Degasser**. Das Gerät kann mit beliebigen Trenn- und Detektionsmethoden eingesetzt werden.

Typische Anwendungsgebiete:

- Anionen- und Kationenbestimmungen ohne Suppression mit Leitfähigkeitsdetektion
- Einfache Anwendungen mit UV/VIS- oder amperometrischer Detektion



Reaktor komplett zu 6.2845.100

Zusatzreaktor zur Reaktorplatte



Metrosep A Supp 10 - 100/4.0

Die Metrosep A Supp 10 - 100/4.0 Trennsäule basiert auf einem hochkapazitiven Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymer mit einer Partikelgrösse von nur 4.6 µm. Diese Säule ist durch hohe Bodenzahlen und eine hohe Selektivität gekennzeichnet. So lassen sich Sulfit und Sulfat ohne Zugabe von organischen Modifizier in den Eluenten sicher trennen. Diese Eigenschaften werden durch eine hohe Flexibilität bei der Säulentemperatur, dem Fluss und der Zusammensetzung des Eluenten ergänzt.

Der robuste Aufbau, das ausgezeichnete Preis-Leistungsverhältnis und die sehr guten Trennleistungen, bei gleichzeitig moderaten Chromatographiezeiten, machen die Metrosep A Supp 10 - 100/4.0 zu einer universell einsetzbaren Anionentrennsäule.