

Trinkwasseranalytik

Desinfektionsnebenprodukte unerwünscht

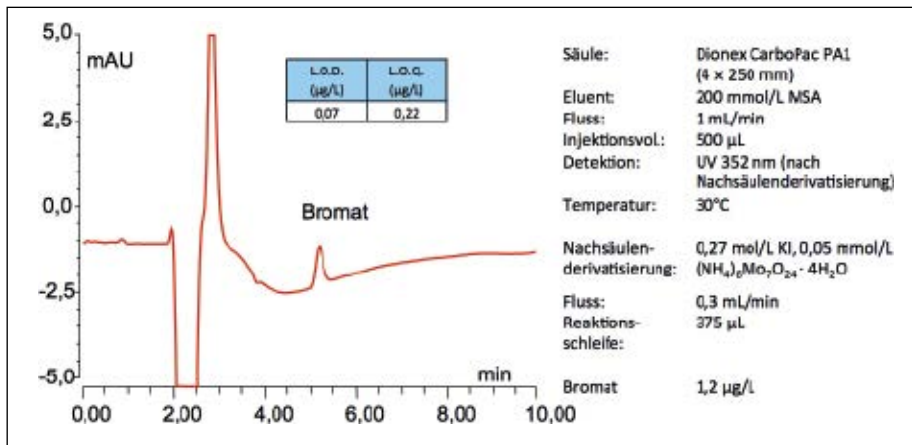


Abb. 1: Bromat in Trinkwasser – Verwendung eines sauren Eluenten

Die Ionenchromatographie (IC) hat sich als eine der wichtigsten Analysetechniken, insbesondere bei der Analyse ionischer Spurenverunreinigungen, bei der Überwachung der Wasserqualität etabliert. Meist wird bei Verunreinigungen des Wassers an Komponenten gedacht, die aus der Umwelt oder durch Fehlverhalten wissentlich oder unwissentlich eingeleitet werden. Aber auch bei Prozessen, die eigentlich dazu dienen Wasser für den menschlichen Gebrauch zu reinigen und zu desinfizieren, können potentiell gefährliche Stoffe entstehen, die sogenannten Desinfektionsnebenprodukte (DNP). Diese Prozesse, bei denen das Wasser oft in mehreren Stufen und aufwendig gereinigt wird, umfassen die Chlorierung oder auch die Behandlung mit Ozon.

Experimentelles

Die gezeigten Anwendungsbeispiele wurden mit einem modularen Ionenchromatographen vom Typ Thermo Scientific ICS5000 durchgeführt. Zum Einsatz kamen sowohl die Leitfähigkeits-Detektion (integriert in das DC-Modul des IC-Systems) als auch die UV-Detektion und die Massenspektrometrie. Die verwendeten chromatographischen Trennsäulen sowie die Elutionsbedingungen sind in den Legenden der jeweiligen Abbildungen enthalten.

Ergebnisse

Für Bromat, ein potenzielles Kanzerogen und Mutagen, ist in der EU eine maximale Konzentration von 3 µg/l in mit Ozon-behandelten, natürlichen Mineral- und Quellwässern zulässig, während für Trinkwasser eine Obergrenze von 10 µg/l gilt. In beiden Fällen liegt die geforderte analytische Nachweisgrenze bei 25 % der maximalen Konzentration, d.h. 0,75 µg/l für die erste Wasserart respektive 2,5 µg/l für Trinkwasser [1].

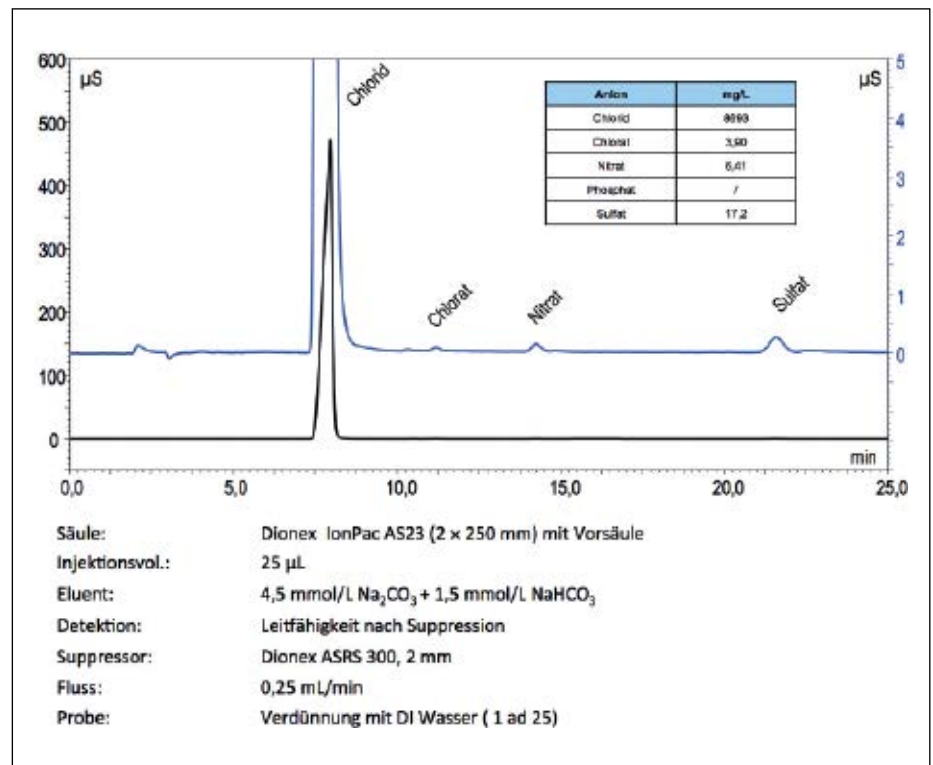


Abb. 2: Standard-Anionen und Perchlorat in einer Seewasserprobe



Bromat

Die Behandlung mit ozonangereicherter Luft kann zur Bildung von Bromat aus natürlich vorkommendem Bromid führen. Die ISO Norm 11206 [2] beschreibt zwei chromatographische Anwendungen in Verbindung mit UV-Detektion, um die erforderlichen Nachweisgrenzen zu erreichen. Hierbei wird dem Eluenten nach der Trennsäule und



© Roger McLassus

vor dem Detektor ein Farbreagenz beigemischt, das zu einer spezifischen Farbreaktion führt. Die Reaktionsprodukte werden dann detektiert.

Während in einem Anwendungsfall Iodwasserstoff HI *in situ* aus Kaliumiodid KI über einen Kationenaustausch mit Hilfe eines kontinuierlich regenerierten Membransuppressors erzeugt wird [3], verwendet man im zweiten Fall ein saures Laufmittel, das dann mit einer neutralen oder schwach alkalischen KI-Lösung vor dem Detektor gemischt wird [4].

In beiden Fällen reagiert HI mit Bromat und bildet Triiodid (I_3), das eine ausgeprägte UV-Absorption bei 352 nm zeigt. Während das Verfahren der *in situ* Generierung von HI die gleichzeitige Bestimmung anionischer Hauptkomponenten, von Chlorit und Bromat erlaubt, wird die Anwendung mit einem sauren Laufmittel eingesetzt, wenn

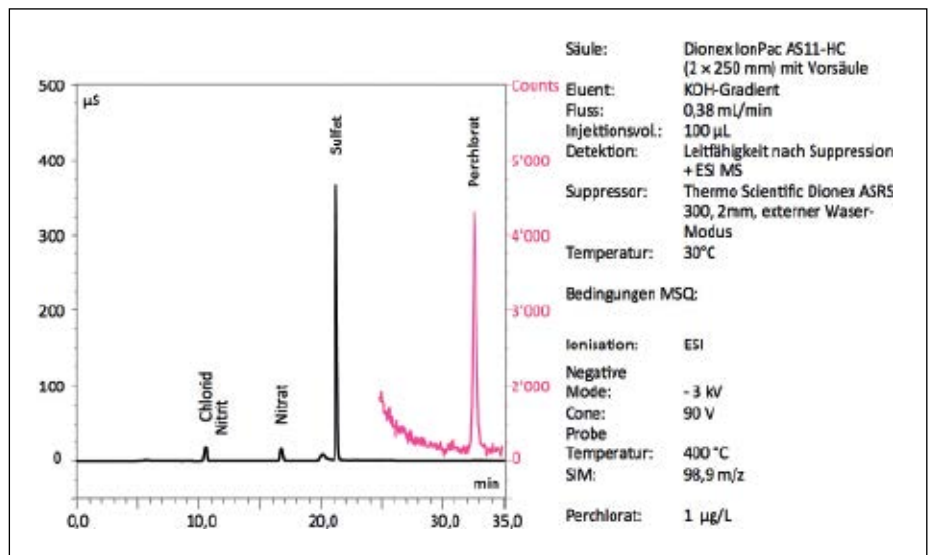


Abb. 3: Anionen in einem Schwimmbadbeckenwasser

ausschließlich Bromat bestimmt werden soll (Abb. 1). Es kommt Methansulfonsäure (MSA) als Eluent zum Einsatz. Die Trennung erfolgt an einer Carbo-Pac PA1 Säule. Durch den niedrigen pH-Wert des Eluenten erfolgt die Reaktion bei Raumtemperatur und eventuell in großem Überschuss vorliegendes Chlorit stört nicht. Die in der Abbildung angegebenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen liegen deutlich unter den geforderten Werten, so dass auch komplexere Proben häufig nach einer einfachen Verdünnung zugänglich sind.

Chlorat

Chlorat ist eine weitere potentiell gesundheitsschädliche Verunreinigung im Wasser, für das erstmalig nach DIN 19643 ff [5] ein Grenzwert festgelegt wird. Chlorat tritt als Desinfektionsnebenprodukt insbesondere bei Badebeckenwässern auf, wo es beim Zerfall der als Desinfektionsmittel eingesetzten Natriumhypochlorit-Lösung aus Hypochlorit und freiem Chlor entsteht. Die zur Analyse eingesetzte ionenchromatographische Säule muss dabei in der Lage sein, Chlorat von Nitrat und eventuell vorhandenem Bromid zu trennen. Abbildung 2 zeigt eine

entsprechende Analyse eines Schwimmbadbeckenwassers, bei der die sogenannten Standard-Anionen und Chlorat im selben Arbeitsgang erfasst werden. Die isokratische Trennung erfolgt an einer Thermo Scientific Dionex IonPac AS23 Säule mit einem Carbonat/Bicarbonat-Eluenten und Leitfähigkeits-Detektion nach Suppression.

Perchlorat

Eine weitere ionische Verunreinigung im Wasser stellt das Perchlorat dar. Obwohl in den USA seit geraumer Zeit akribisch analytisch untersucht und mit Grenzwerten versehen, spielt die Perchlorat-Bestimmung in Europa bislang eine noch untergeordnete Rolle. Aktuelle Ereignisse, etwa dem Nachweis von Perchlorat in Schwimmbadbeckenwasser durch Rübel *et al.* [6], sowie der Verunreinigung von Grundwasser als Folge eines Chemie-Unfalls in Frankreich [7] rücken jedoch die Notwendigkeit der Perchlorat-Bestimmung auch hierzulande in den Fokus. Die Quantifizierung von Perchlorat im Spurenbereich ist wichtig, da bereits bei Aufnahme geringer Konzentrationen Gesundheitsrisiken bestehen, da die Aufnahme von Iodid in der Schilddrüse behin-

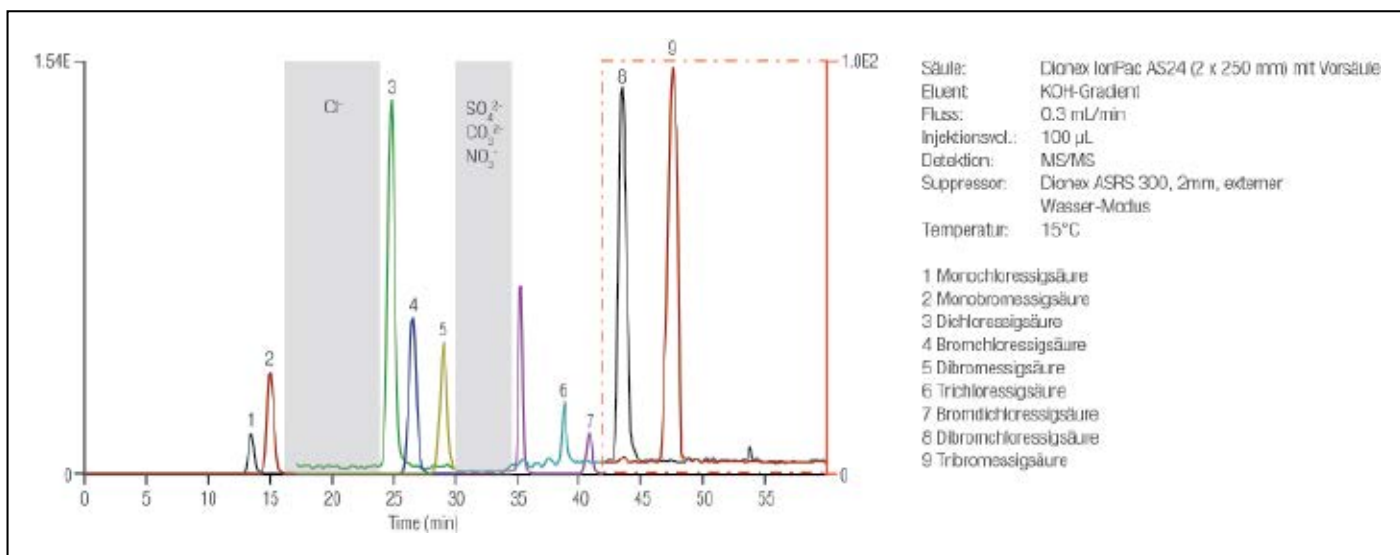


Abb. 4: Bestimmung von Halogenessigsäuren mit IC-MS/MS. Die Matrix-Ionen werden mittels eines automatisch gesteuerten Ventils in den Abfluss geleitet.

dert wird. Perchlorat kann sowohl aus natürlichen wie aus anthropogenen Quellen stammen.

Zur Detektion und Quantifizierung des Perchlorats kann zusätzlich zum Leitfähigkeitsdetektor ein Massenspektrometer (MS) mit einem Elektronenspray-Interface als Detektor eingesetzt werden. Die Selektivität des MS ermöglicht die Quantifizierung von Perchlorat auch in Proben mit hoher ionischer Belastung. Der Einsatz von Hydroxid-Eluenten und kontinuierlich regenerierten Membransuppressoren vereinfachen die Kopplung an ein MS, da im Zuge der Suppressions-Reaktion der stark alkalische Eluent zu Wasser umgesetzt wird. Abbildung 3 zeigt die Detektion von Standard-Anionen und Perchlorat in einer Wasserprobe eines Alpensees. Die Trennung wurde an einer IonPac AS11-HC Säule unter Gradientenbedingungen durchgeführt. Als Detektor wurde ein Thermo Scientific MSQ SingleQuadrupol MS eingesetzt. Perchlorat wurde bei einem Masse/Ladung (m/z) Verhältnis von 98.9 im Single Ion Monitoring (SIM) detektiert. Je nach Injektionsvolumen kann die Bestimmung von Perchlorat bis in den sub-ppb-Bereich geführt werden. Selektivere MS-Verfahren, wie etwa MS/MS, erlauben neben einer noch höheren Spezifität noch niedrigere Nachweisgrenzen. Allerdings erfordert die Bestimmung von Perchlorat im sub-ppb Bereich, insbesondere in Proben hoher Ionenstärke, eine spezifische Matrix-Abtrennung, die aus Gründen der Laboreffizienz in der Regel in den Ionenchromatographen integriert wird [8].

Halogenessigsäuren

Halogenessigsäuren (Haloacetic Acids = HAAs) entstehen bei der Desinfektion von Wasser durch Chlorierung. Bei diesem Prozess reagiert Chlor auch mit natürlichem organischen Material, wie beispielsweise Huminsäuren, wobei auch HAAs gebildet werden. Eine Langzeitaufnahme von HAAs durch den Menschen wird mit einem erhöhten Krebsrisiko assoziiert. Eine schnelle und sensitive Trennung und Detektion von neun

HAAs im sub- $\mu\text{g/l}$ Bereich ohne aufwendige Probenvorbereitung oder Derivatisierung wird durch die Kombination von IC mit einem Triple Quadrupol Massenspektrometer, beschrieben in EPA Methode 557 [9], erreicht. Um die verlangten Sensitivitäten zu erreichen, wird ein MS/MS mit Multiple Reaction Monitoring (MRM) eingesetzt. Abbildung 4 zeigt die Trennung der HAAs an einer Dionex IonPac AS24 Säule. Die Matrix-Ionen werden während des analytischen Laufs in den Ablauf geleitet, um eine Kontamination des Detektors sowie sogenannte Ion Suppression-Effekte und die damit verbundene Abnahme des Nachweisvermögens des MS zu vermeiden. Die Selektivität der Dionex IonPac AS24 Säule wurde entsprechend optimiert, um Matrix-Ionen wie Chlorid, Sulfat, Nitrat und andere von zu bestimmenden HAAs zu trennen.

Zusammenfassung

Die Ionenchromatographie (IC) erlaubt die schnelle und empfindliche Detektion von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) in verschiedenen Wässern. Neben direkten Verfahren wie Leitfähigkeits-Detektion nach Suppression und MS-Detektion stehen dem Anwender auch spezifische Derivatisierungstechniken zur Verfügung, die den Nachweis prominenter DNP wie Bromat, Chlorat, aber auch Perchlorat und Halogenessigsäuren im relevanten Spurenbereich ermöglichen. Die IC setzt dabei auf unkomplizierte und robuste Anwendungen, die in der Routine einfach und kostengünstig betrieben werden können.

Literatur

- [1] European Parliament and Council Directive No. 98/83/EC, Quality of Water Intended for Human Consumption, 1998
- [2] DIN EN ISO 11206, Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelöstem Bromat – Verfahren mittels Ionenchromatographie (IC) und Nachsäulenreaktion (PCR) (ISO 11206:2011); Deutsche Fassung FprEN ISO 11206:2012; www.beuth.de

- [3] Thomas D. und Rohrer J.: Determination of Chlorite, Bromate, Bromide, and Chlorate in Drinking Water by Ion Chromatography with an On-Line-Generated Postcolumn Reagent for Sub- $\mu\text{g/l}$ Bromate Analysis, www.thermoscientific.com/dionex
- [4] Djoukeng J. und Jensen D. Technical Note 116, Thermo Fisher Scientific, www.thermoscientific.com/dionex
- [5] DIN 19643, Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1 bis Teil 4, Ausgabedatum: 2012-11, www.beuth.de
- [6] Rübél A. et al.: Perchlorat in Trink- und Badewasser, Posterbeitrag, Conference on Ion Analysis (CIA), Berlin 2011
- [7] „L'eau de Bordeaux polluée au perchlorate d'ammonium“, Juli 2011, <http://www.france-info.fr/france-regions-2011-07-21-l-eau-de-bordeaux-polluee-au-perchlorate-d-ammonium-552095-9-13.html>
- [8] EPA 314.1 „Determination of Perchlorate in Drinking Water using Inline Column Concentration/Matrix Elimination Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection“, www.epa.gov
- [9] EPA 557 „Determination of Haloacetic Acids, Bromate, and Dalapon in Drinking Water by Ion Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (IC-ESI-MS/MS)“ www.epa.gov

Autoren: Dr. S. Makart, Dr. D. Jensen,
Thermo Fisher Scientific, Reinach, Schweiz

► KONTAKT

Dr. D. Jensen
Thermo Fisher Scientific
Reinach, Schweiz
Tel.: +49 170 7856495
detlef.jensen@thermofisher.com