



Application Note AN-S-236

Qualità dell'acqua potabile secondo lo standard EPA 300.1

Combinazione delle parti A e B del metodo EPA 300.1 in un'unica analisi ICn

L'acqua potabile pulita è considerata un diritto umano dall'Organizzazione Mondiale della Sanità [1]. Sono necessarie politiche, standard e metodi analitici rigorosi per proteggere la qualità dell'acqua e la salute pubblica. In Europa, la Direttiva UE sull'acqua potabile regola la qualità dell'acqua, mentre negli Stati Uniti è responsabile il Safe Drinking Water Act (SDWA). L'SDWA ha autorizzato l'EPA statunitense a sviluppare standard minimi per l'acqua potabile e i relativi metodi analitici standardizzati. Dagli anni '80, il metodo 300.0 dell'EPA statunitense ha delineato i requisiti analitici per la determinazione dei principali anioni inorganici (Parte A) e dei sottoprodotti nocivi della disinfezione inorganica (DBP) nella Parte B [2-5], corrispondenti in gran parte rispettivamente alle norme EN ISO 10304-1 e 10304-4. I DBP inorganici

come clorito e clorato si formano principalmente attraverso processi di clorazione, mentre il bromato si crea attraverso l'ozonizzazione del bromuro presente in natura [2, 5-7]. Quando i livelli massimi di contaminazione (MCL) dei DBP sono stati rivisti, lo è stato anche il metodo US EPA [5, 6]. Per raggiungere i limiti di rilevamento del metodo (MDL), sono necessari volumi di iniezione diversi per le Parti A e B a causa delle differenze di concentrazione relative [8]. La cromatografia ionica con rilevamento della conduttività soppressa utilizzando la colonna **Metrosep A Supp 20** ad alta capacità soddisfa questi requisiti in un'analisi a singola corsa, aumentando l'efficienza del laboratorio, risparmiando denaro e mantenendo un'elevata qualità analitica.

ANALISI

Campioni di acqua potabile e di rubinetto provenienti da siti a Herisau, in Svizzera, e acque minerali commerciali sono stati analizzati secondo i requisiti del metodo US EPA 300.1 [8]. Inoltre, sono stati iniettati standard e campioni addizionati che mostravano l'intera gamma di analiti (ovvero fluoruro, clorito, bromato, cloruro, nitrito, bromuro, clorato, dicloroacetato (DCA), nitrato, fosfato e solfato) per la quantificazione e il controllo di qualità. Per l'analisi, le parti A e B del metodo US EPA 300.1 sono state combinate in un unico metodo utilizzando un volume di iniezione comune di 50 µL. Gli anioni principali, gli ossalogenuri e il surrogato dicloroacetato (DCA) sono stati separati in condizioni isocratiche su una colonna **Metrosep A Supp 20 - 150/4.0** con un eluente

carbonato.

Il DCA è la forma acetato dell'acido dicloroacetico (DCAA) e può essere presente nell'acqua potabile trattata, così come nelle acque sotterranee e nelle piscine, come prodotto di reazione del materiale organico durante il processo di clorazione [3, 8]. La linea guida provvisoria dell'OMS per il DCA nell'acqua potabile è di 0,05 mg/L, poiché rappresenta un potenziale rischio per la salute [1]. Pertanto, deve essere separato dagli altri ioni per garantire un'adeguata risoluzione e quantificazione. Nel metodo US EPA 300.1, il DCA è definito come surrogato e deve essere aggiunto ai campioni a una concentrazione di 1 mg/L.

Il rilevamento del segnale per l'analisi è stato effettuato con un **rilevatore di conduttività** dopo **soppressione sequenziale** e i risultati sono stati quantificati utilizzando il software MagIC Net. La soppressione sequenziale, ovvero la combinazione di soppressione chimica e di CO₂, riduce la conduttività di fondo e quindi migliora il rapporto segnale/rumore. Tipicamente, si ottengono conduttività di fondo inferiori a 1,6 µS/cm rimuovendo completamente CO₂ e acido carbonico dall'eluente. Ciò consente l'analisi di concentrazioni molto basse e soddisfa i requisiti dell'EPA statunitense per il rumore di fondo (<5 nS/cm) e la deriva (<5 nS/(cm x min)) [8].

RISULTATI

I campioni d'acqua analizzati contenevano elevate concentrazioni (ovvero, nell'intervallo mg/L) di cloruro (9-11 mg/L), solfato (5-14 mg/L) e nitrato (4-9 mg/L) (Tabella 1, Tabella 2 e Figura 2). Bromuro e fluoruro sono stati rilevati in concentrazioni minori (<0,006 mg/L e <0,07 mg/L, rispettivamente), mentre i sottoprodotti tossici della disinfezione clorato, bromato e clorito, così come il nitrito, non sono stati



Figure 1. Strumentazione Metrohm IC compatta e di facile utilizzo per la quantificazione degli ossalogenuri, oltre agli anioni standard, nell'acqua potabile.

rilevati (con una sola eccezione in cui è stato rilevato 0,003 mg/L di clorato, Tabella 2). Inoltre, il surrogato DCA non è stato rilevato in nessuno dei campioni. Tuttavia, il DCA (10 mg/L) poteva essere ben separato con una risoluzione di 2,8 in una soluzione standard mista con una concentrazione 10 volte superiore di solfato (100 mg/L) (Figura 2).

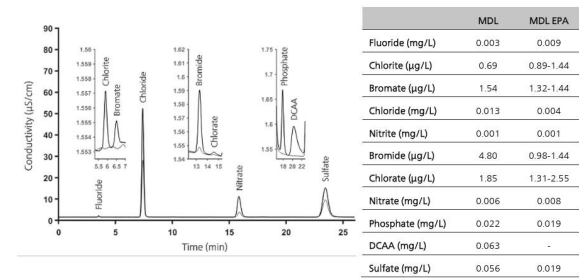


Figure 2. Cromatogrammi per l'acqua minerale commerciale altamente mineralizzata (linea inferiore) e il campione di acqua addizionata (linea superiore) (vedere Tabella 1 e Tabella 2 per le concentrazioni medie). Gli anioni sono stati separati su una colonna Metrosep A Supp 20 - 150/4.0 (eluente: carbonato di sodio 5,6 mmol/L, bicarbonato di sodio 3,1 mmol/L, velocità di flusso 0,85 mL/min, temperatura della colonna 30 °C, volume di iniezione 50 µL). Il segnale di conduttività è stato registrato dopo soppressione sequenziale. I limiti di rilevabilità del metodo (MDL) sono stati determinati in conformità con US EPA 300.1 (numero di repliche = 2).[8].

Le normative US EPA 300.1, parti A e B, prevedono alcuni requisiti che devono essere soddisfatti:

- I recuperi dopo l'aggiunta di standard devono essere compresi tra l'85% e il 115% per concentrazioni elevate (mg/L) e tra il 75% e il 125% per concentrazioni più basse (massimo 10 volte il «livello minimo di segnalazione», che corrisponde allo standard di calibrazione inferiore, intervallo inferiore di µg/L).

Come si può osservare nelle **Tabella 1 e 2**, i recuperi degli analiti aggiunti erano compresi tra l'80 e il 104%, con l'eccezione del fosfato nell'acqua minerale commerciale (70%), presumibilmente a causa della presenza di ioni metallici che chelano il fosfato e ne riducono il recupero.

- Il fattore gaussiano di picco (PGF) del picco surrogato DCA deve essere compreso tra 0,80 e 1,15. Il recupero dello spiking DCA deve essere compreso tra il 90% e il 115%.

In tutte le misurazioni, il PGF per DCA è risultato compreso tra 0,85 e 1,02. I recuperi per DCA sono stati compresi tra il 90% e il 91%.

- Almeno il 10% dei campioni deve essere analizzato due volte. Pertanto, la differenza percentuale relativa (RSD) tra le repliche di misurazione deve essere inferiore al 10% per le concentrazioni elevate e inferiore al 20% per le concentrazioni più basse.

Le deviazioni standard relative (RSD) per i campioni di acqua e di acqua addizionata ($n = 4$) per gli anioni principali (fluoruro, cloruro, nitrato, fosfato, solfato e DCA) erano inferiori allo 0,5% (**Tabella 1 e Tabella 2**, ad eccezione del fosfato nel campione di acqua minerale, <2%). Per gli ossialogenuri (clorito, bromato, clorato), il nitrito e il bromuro, presenti in basse concentrazioni (ovvero, nell'intervallo di pochi µg/L), le RSD erano comprese tra <0,1 e 9%.

- Le parti A e B della norma US EPA 300.1 non menzionano esplicitamente le risoluzioni minime. Tuttavia, anche in matrici altamente concentrate, è necessario garantire un'adeguata separazione.

La compatibilità della matrice e gli elevati livelli di carbonato possono creare notevoli difficoltà e influenzare la qualità dell'analisi. Quando la capacità della colonna viene superata, possono verificarsi allargamenti dei picchi o spostamenti nei tempi di ritenzione. Nell'ambito di questo lavoro, è stata dimostrata la separazione in diverse acque potabili e commerciali, nonché in matrici artificiali con elevate concentrazioni di cloruro (fino a 250 mg/L), nitrato (fino a 50 mg/L), solfato (fino a 250 mg/L) e carbonato (fino a 300 mg/L).

Tabella 1: Risultati delle analisi ripetute dell'acqua (n = 4) e dei recuperi di standard aggiunti (n = 4) per l'acqua del rubinetto di Herisau. Lo standard aggiunto presentava le seguenti concentrazioni di analiti: 10 mg/L di cloruro, nitrato, solfato, 1 mg/L di fosfato, dicloroacetato (DCAA), 100 µg/L di fluoruro, nitrito, bromuro e 5 µg/L di clorito, bromato e clorato. Gli analiti non rilevati nell'acqua del rubinetto sono indicati con «n.d.».

	Result [µg/L]	RSD [%]	Result spiked [µg/L]	RSD [%]	Spike recovery [%]
Fluoride	53	0.5	146	0.4	97.6
Chlorite	n. d.		5	2.9	93.0
Bromate	n. d.		4	9.2	82.1
Chloride	8865	0.1	18444	<0.1	103.
Nitrite	n. d.		104	2.1	103.9
Bromide	6	5.7	109	0.7	104.3
Chlorate	n. d.		5	5.6	91.4
Nitrate	8787	0.1	18325	<0.1	103.3
Phosphate	n. d.		972	0.3	97.2
DCAA	n. d.		9.19	0.4	91.3
Sulfate	4804	0.2	14430	<0.1	100.6

Tabella 2: Risultati delle analisi ripetute dell'acqua (n = 4) e dei recuperi di standard aggiunti (n = 4) per un campione di acqua minerale commerciale. Lo standard aggiunto presentava le seguenti concentrazioni di analiti: 10 mg/L di cloruro, nitrato, solfato, 1 mg/L di fosfato, dicloroacetato (DCAA), 100 µg/L di fluoro, nitrito, bromuro e 5 µg/L di clorito, bromato e clorato. Gli analiti non rilevati nell'acqua del rubinetto sono indicati con «n.d.».

	Result [µg/L]	RSD [%]	Result spiked [µg/L]	RSD [%]	Spike recovery [%]
Fluoride	65	0.5	153	0.5	93.7
Chlorite	n. d.		5	6.0	92.1
Bromate	n. d.		4	8.5	80.3
Chloride	11300	0.1	20602	<0.1	103.2
Nitrite	n. d.		106	1.8	106
Bromide	6	5.7	110	0.4	103.8
Chlorate	3	10.9	7	5.7	94.1
Nitrate	3681	<0.1	13296	0.1	99.5
Phosphate	n. d.		687	1.9	68.7
DCAA	n. d.		899	0.5	89.9
Sulfate	13717	0.1	22806	0.1	103.2

La sfida maggiore nell'integrare i requisiti delle **parti A e B del metodo EPA 300.1** in un **unico metodo** consiste nel separare e misurare elevate concentrazioni di anioni inorganici (ad esempio, cloruro, nitrato e solfato nell'ordine dei mg/L) insieme a concentrazioni inferiori di sottoprodotti della disinfezione (DBP, ovvero bromato, clorito e clorato) e nitrito. Per misurare con precisione tali analiti su un intervallo di concentrazione molto ampio (cinque ordini di grandezza o più), è necessario un **elevato grado di linearità del rivelatore**. In questo contesto, il rivelatore di conducibilità Metrohm ha dimostrato prestazioni eccellenti con un intervallo di

linearità di 0–15.000 S/cm. Inoltre, la separazione degli analiti elencati nel metodo EPA 300.1, parti A e B, richiede una colonna analitica dedicata che fornisca un'elevata risoluzione, soprattutto per gli ossialogenuri (ovvero i DPB) e in matrici acquose ad alta concentrazione.

La colonna a scambio anionico ad alta capacità, **Metrosep A Supp 20 - 150/4.0**, offre un'altissima risoluzione, soprattutto per gli ossialogenuri. Separa tutti gli ioni di interesse, incluso il DCA, in un **unico metodo isocratico**. Ciò semplifica l'analisi e la configurazione (**Figura 1**).

Il metodo US EPA 300.1 [8] è il principale metodo

standard per l'analisi degli ossalogenuri e degli anioni comuni nell'acqua potabile ed è ampiamente accettato in tutto il mondo. La necessità di utilizzare due iniezioni, una per gli anioni standard e una seconda per gli anioni in tracce, riduce drasticamente la produttività dei campioni per i laboratori.

Metrohm offre una **soluzione completa per combinare le due parti della norma EPA 300.1** senza perdita di qualità, utilizzando una configurazione con la colonna di separazione

Metrosep A Supp 20 - 150/4.0, seguita dalla rilevazione della conducibilità dopo soppressione sequenziale. La procedura analitica è inoltre conforme ai requisiti delle norme EN ISO 10304 Parti 1 e 4. L'ulteriore integrazione delle tecniche di preparazione del campione in linea Metrohm (MISP) ([8.940.5002EN](#)), come l'ultrafiltrazione o la diluizione in linea, offre ulteriori vantaggi ai laboratori, aumentando l'efficienza analitica grazie alla riduzione dei tempi di analisi.

RIFERIMENTI

1. [World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: First Addendum to the Third Edition, Volume 1 : Recommendations*; Geneva: WHO, 2006.
2. Boorman, G. A. Drinking Water Disinfection Byproducts: Review and Approach to Toxicity Evaluation. *Environ. Health Perspect.* **1999**, 107 (suppl 1), 207–217.
3. 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.
4. *Some Drinking-Water Disinfectants and Contaminants, Including Arsenic IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 84*; International Agency for Research on Cancer, Ed.; IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans; IARC: Lyon, 2004.
5. Jackson, P. E. Ion Chromatography in Environmental Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2000; p a0835.
6. EPA National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts. *Fed. Regist.* **1998**, 63 (241), 69389–69476.
7. Singer, P. C. Control of Disinfection Byproducts in Drinking Water. *J. Environ. Eng.* **1994**, 120 (4), 727–744.
8. EPA Method 300.1 - Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography. In *Methods for the Determination of Organic and Inorganic Compounds in Drinking Water*; United States Environmental Protection Agency: USA, 2000; p 300.1-1–300.1-42.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Metrosep A Supp 20 - 150/4,0

La Metrosep A Supp 20 - 150/4,0 è una colonna avanzata per la cromatografia anionica progettata per fornire separazioni di alta qualità per applicazioni normative e avanzate. Le sue prestazioni di separazione eccellenti la rendono perfetta per metodi che richiedono una determinazione precisa degli anioni standard e degli ossialogenuri, tra cui US EPA 300.1 parti A e B e ISO 10304 parti 1 e 4. Con prestazioni affidabili su diversi tipi di campioni, offre ai laboratori una soluzione stabile sia per le analisi anioniche di routine che per quelle volte a garantire la conformità.

Realizzata su un supporto durevole in polistirene/divinilbenzene, la selettività della Metrosep A Supp 20 - 150/4,0 è ottimizzata per l'uso con eluenti isocratici a base di carbonato, offrendo una soluzione particolarmente robusta e facile da usare per le sequenze di lavoro quotidiane della cromatografia anionica. Ciò assicura un'eccellente stabilità a lungo termine e la piena compatibilità con metodi IC ampiamente affermati.

Grazie alla sua elevata capacità di scambio anionico, la Metrosep A Supp 20 - 150/4,0 supporta il pieno intervallo di applicazione tipicamente gestito da colonne anioniche ad alta capacità, tra cui la determinazione di ossialogenuri, anioni standard e dicloroacetato. La versione più breve della serie Metrosep A Supp 20, la versione 150/4,0, fornisce un'analisi rapida e accurata su diversi tipi di campioni ed è adatta alla maggior parte di determinazioni.



Metrosep A Supp 20 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 20 Guard/4,0 offre una protezione affidabile per le colonne di separazione Metrosep A Supp 20 by , impedendo alle sostanze contaminanti provenienti dal campione o dall'eluente di penetrare nella colonna di separazione. Riempita con la stessa fase stazionaria delle colonne analitiche corrispondenti e alloggiata in un corpo in PEEK chimicamente stabile, questa precolonna garantisce le prestazioni della colonna ed estende la vite utile della colonna analitica principale senza compromettere la qualità cromatografica.

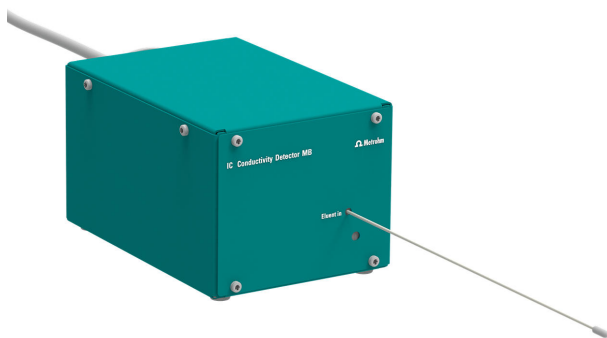


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

Il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg è l'intelligente strumento Compact-IC con **forno della colonna**, **soppressione sequenziale** e **pompa peristaltica** per la rigenerazione del soppressore, nonché **Degasser** incorporato. Lo strumento può essere impiegato con qualsiasi metodo di separazione e di rilevamento.

Campi d'impiego tipici:

- Determinazione di anioni o cationi con soppressione sequenziale e rilevamento della conduttività



IC Conductivity Detector MB

Rilevatore della conducibilità ad alte prestazioni compatto e intelligente per gli strumenti IC intelligenti. Ottimizzato per le colonne Microbore. Eccellente stabilità di temperatura, la completa elaborazione del segnale all'interno del blocco del rivelatore protetto e DSP – Digital Signal Processing (elaborazione del segnale digitale) – di ultima generazione garantiscono la massima precisione della misura. Grazie al range dinamico di lavoro non sono necessari cambiamenti (anche non automatici) del range di misura.

Campi d'impiego tipici:

- Determinazione di anioni o cationi con soppressione chimica, soppressione sequenziale o senza soppressione e rilevazione in conducibilità
- Ottimizzato per le applicazioni Microbore (2 mm), ideale per le tecniche di accoppiamento (IC-MS o IC-ICP/MS)

Panoramica delle specifiche:

- Da 0 a 15.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ senza commutazione dell'intervallo
- Volume della cella: 0,3 μL
- Elettrodi ad anello in acciaio legato X2CrNiMo17-12-2 (316 L), compatibili con MSA
- Pressione d'esercizio massima: 10,0 MPa (100 bar)
- Temperatura della cella: da 20 a 50 $^{\circ}\text{C}$ in incrementi di 5 $^{\circ}\text{C}$
- Stabilità della temperatura: 0,001 $^{\circ}\text{C}$
- Rumore di fondo: 0,2 nS/cm tipico per la soppressione sequenziale
- Capillari: DI 0,18 mm

Supportato da MagIC Net 4.1 e versioni successive



858 Professional Sample Processor

L'858 Professional Sample Processor per il trattamento di campioni con volumi compresi tra 500 μL e 500 mL. Il trasferimento del campione avviene o attraverso la pompa peristaltica del sistema 850 Professional IC o tramite un 800 Dosino.