



Application Note AN-S-404

Qualità dell'acqua secondo EPA 300.1

Aumenta l'efficienza del laboratorio con la generazione automatizzata dell'eluente e l'analisi in un'unica sessione di anioni e sottoprodotti di disinfezione

Metodi analitici standard come il metodo **EPA 300.1** degli Stati Uniti (parti A e B), ISO 10304-1 e ISO 10304-4 garantiscono la conformità quando si monitorano i contaminanti dell'acqua che influenzano la salute umana. In particolare, i sottoprodotti della disinfezione (DBP) sono collegati al cancro e ai problemi riproduttivi [1–5]. EPA 300.1 parte A e ISO 10304-1 delineano i requisiti analitici per la determinazione cromatografica ionica dei principali anioni inorganici. I DBP nocivi (clorito e clorato) sono inclusi in ISO 10304-4 ed EPA 300.1 parte B (oltre a bromato e acido dicloroacetico / DCAA). Raggiungere i limiti di rilevamento del metodo (MDL) per analiti con significative differenze

www.metrohm.com

di concentrazione relativa può essere difficile.

La colonna a scambio anionico ad alta capacità **Metrosep A Supp 21** per eluenti idrossidi e rilevamento della conduttività soppressa sequenzialmente consente un'analisi a ciclo singolo che soddisfa queste esigenze. Il **948 Continuous IC Module** automatizza la generazione di eluenti KOH. Ciò elimina la preparazione manuale e garantisce tempi di ritenzione stabili insieme a una linea di base ultra bassa. Insieme a una calibrazione a standard singolo, questo approccio analitico fornisce una soluzione altamente efficiente, sostenibile e affidabile per i laboratori di analisi dell'acqua.

CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

La serie di campioni conteneva due campioni di acqua di rubinetto, un campione di acqua di rubinetto artificiale e un campione di acqua minerale disponibile in commercio. I campioni sono stati preparati secondo i requisiti del metodo EPA statunitense 300.1 [1]. Come specificato, 50 mg/L di EDA (etilendiammina) sono stati aggiunti agli standard e ai campioni per stabilizzare la clorite. L'EDA sposta il pH del campione verso condizioni più basiche che garantiscono la stabilità della clorite.

Per valutare il recupero, una soluzione standard mista (ad es. soluzione spike, **Tabella 1**) è stata aggiunta ai

campioni di acqua. Uno standard misto separato (con concentrazione di anioni corrispondente alla **Tabella 1**) è stato fortificato con alti livelli di cloruro, nitrato, solfato e carbonato (20-500 mg/L ciascuno) e acidi organici a eluizione precoce come glicolato, acetato e formiato (1 mg/L ciascuno) per valutare la compatibilità della matrice.

Per calibrare il sistema di cromatografia ionica (IC), è stato preparato un singolo standard (**Tabella 1**) e sono stati iniettati volumi variabili (4–200 µL) utilizzando la tecnica di iniezione a ciclo parziale intelligente Metrohm (MiPT).

Tabella 1. Composizione delle soluzioni standard e spike.

Analita	Standard 1 (µg/L)	Spike solution (µg/L)
Fluoride	100	100
Chlorite	10	5
Bromate	10	5
Chloride	10,000	10,000
Nitrite	20	20
Bromide	20	20
Chlorate	10	5
Nitrate	10,000	10,000
Dichloroacetate	1,000	1,000
Sulfate	10,000	10,000
Phosphate	100	not spiked

PROCEDURA

I campioni e gli standard sono stati iniettati direttamente nel sistema IC dotato di un modulo IC continuo 948, CEP e di una configurazione MiPT (Figura 1).

Per la calibrazione del sistema viene utilizzato un approccio automatizzato (MiPT). Iniettando volumi diversi (4–200 µL) da una soluzione con un singolo standard (Tabella 1), viene creata una serie di calibrazione altamente precisa (fluoruro, fosfato: 8–400 µg/L; clorito, bromato, clorato: 0,8–40 µg/L; cloruro, nitrato, solfato: 0,8–40 mg/L; nitrito, bromuro: 1,6–80 µg/L; DCAA: 0,08–4 mg/L).

I campioni sono stati iniettati con un volume comune di 50 µL. Ogni campione è stato analizzato quattro volte. I risultati riflettono il recupero delle misurazioni.

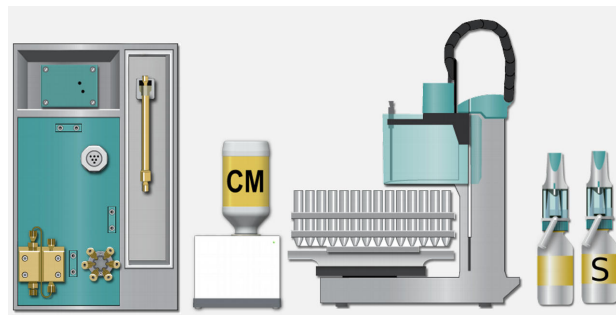


Figura 1. Configurazione per l'analisi dell'acqua potabile mediante un 930 Compact IC Flex con generazione automatica dell'eluente KOH (948 Continuous IC Module, CEP), un 858 Professional Sample Processor e la tecnica di iniezione intelligente a ciclo parziale (MiPT) Metrohm.

L'eluizione degli analiti avviene con un gradiente di eluente idrossido (18–80 mmol/L KOH, concentrato: soluzione di idrossido di potassio 4 mol/L (Supelco, Merck), Figura 2) sulla colonna Metrosep A Supp 21 ad alta capacità a 45 °C utilizzando il 948 Continuous IC Module, CEP.

La generazione continua di eluente idrossido funziona come segue. La produzione di eluente su richiesta con il 948 Continuous IC Module, CEP si basa sull'elettrolisi dell'acqua. Applicando una corrente elettrica definita (la «corrente faradaica»), gli ioni idrossido (OH^-) vengono formati dal flusso di acqua ultrapura all'elettrodo di platino della cartuccia di produzione eluente (EPC A) del 948 Continuous IC Module.

La rispettiva quantità di ioni potassio (K^+) integra gli ioni idrossido. Questi vengono forniti dal concentrato di idrossido di potassio ad alta purezza (acquistato o fatto in casa a una concentrazione di 4 mol/L o superiore) passando attraverso la membrana ionoselettiva. La corrente applicata viene costantemente monitorata per garantire la massima accuratezza, precisione e riproducibilità per le concentrazioni OH^- isocratiche o a gradiente definite. La preparazione manuale di eluenti di idrossido corrosivi e difficili da maneggiare non è necessaria. Anche il problema dell'attrazione del carbonato viene ridotto al minimo, con conseguenti tempi di ritenzione stabili e una linea di base ultra-bassa per determinare anche concentrazioni di tracce di analiti.

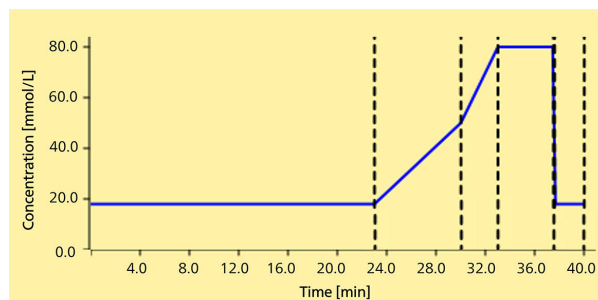


Figura 2. Profilo del gradiente di KOH garantito con il 948 Continuous IC Module, CEP (concentrato: soluzione di idrossido di potassio 4 mol/L, 67109, Supelco, Merck).

Tabella 2. Condizioni cromatografiche per l'analisi di anioni comuni e DBP secondo U.S. EPA 300.1 A e B.

Gradient (948 Continuous IC Module, CEP)	18–80 mmol/L KOH (Figure 2)
Column/guard column	Metrosep A Supp 21 - 250/4.0 Metrosep A Supp 21 Guard/4.0
Flow rate eluent	0.80 mL/min
Column temperature	45 °C
Recording time	40 min
Injection volume	4–200 µL (MiPT) 50 µL for samples
Suppression	Sequential suppression
MSM	MSM-HC Rotor A, Hydroxide
MSM stepping interval	10 min
Dosino regeneration volume	10 mL (200 mmol/L sulfuric acid)
Detection	Conductivity

Il segnale di conduttività viene registrato (IC Conductivity Detector MB) dopo la rilevazione della conduttività soppressa in sequenza. Pertanto, per le

condizioni di idrossido, viene utilizzato il rotore MSM-HC A, Hydroxide progettato per ottenere le migliori prestazioni del sistema.

RISULTATI

L'analisi degli analiti target è stata eseguita entro 40 minuti (Figura 3). Le analisi per il metodo EPA 300.1 degli Stati Uniti, parti A e B, sono combinate in un singolo metodo IC e utilizzano un volume di iniezione comune di 50 µL per i campioni.

Sebbene le risoluzioni tra i picchi non siano menzionate esplicitamente nel testo standard del metodo EPA 300.1 degli Stati Uniti, i loro valori sono stati monitorati durante l'intera serie di analisi. Per fare un confronto, ISO 10304-1 e ISO 10304-4

richiedono una risoluzione minima di 1,3 per una corretta quantificazione. Pertanto, la risoluzione tra bromuro e clorato, così come tra clorito e bromato, sono le più critiche. In una serie di misurazioni di 95 campioni e standard, inclusa l'acqua minerale mostrata (**Figura 3**), la risoluzione tra bromuro e clorato era in media di 2,1 e la risoluzione media tra clorito e bromato era di 1,9, ben al di sopra dei requisiti degli standard ISO.

I campioni di acqua analizzati contenevano alte

concentrazioni (vale a dire, intervallo mg/L) di cloruro (8,2–10,9 mg/L), solfato (4,8–13,9 mg/L) e nitrato (3,8–9,6 mg/L). Fluoruro (57–72 µg/L), bromuro (8–9 µg/L) e clorato (acqua minerale, 3 µg/L) sono stati rilevati in concentrazioni minori. Non sono stati trovati clorito, bromato, fosfato o DCAA nei campioni.

Le deviazioni standard relative (RSD) per le analisi

ripetute dell'acqua erano inferiori al 2,5% (con eccezioni per clorito e bromato, <5%) e i recuperi di picco dell'89-102% rientravano nei criteri di qualità standard, evidenziando la ripetibilità, l'accuratezza e la robustezza del metodo IC.

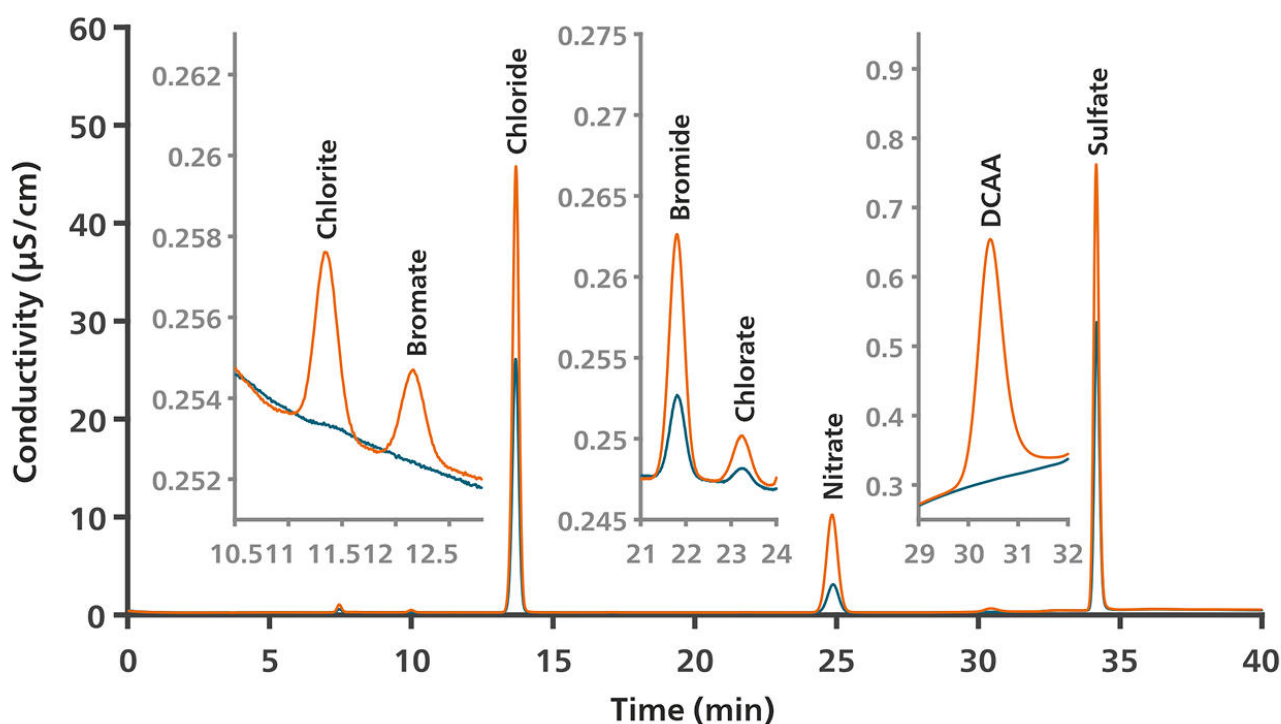


Figura 3. Cromatogramma di un campione di acqua minerale analizzato secondo U.S. EPA 300.1 Parti A e B [1]. La linea blu corrisponde al campione di acqua originale (72 µg/L di fluoruro con un tempo di ritenzione di 7,6 min; 0 µg/L di clorito, bromato, fosfato e DCAA; 10,9 mg/L di cloruro; 9 µg/L di bromuro; 3 µg/L di clorato; 3,8 mg/L di nitrato; 13,9 mg/L di solfato). La linea arancione corrisponde al campione di acqua minerale arricchito con una soluzione di arricchimento misto (Tabella 1). L'eluizione a gradiente degli analiti (18–80 mmol/L di KOH) è stata eseguita sulla colonna Metrosep A Supp 21 ad alta capacità (volume di iniezione 50 µL) prima del rilevamento della conduttività soppressa sequenzialmente.

Poiché la compatibilità della matrice è sempre un problema per l'analisi della qualità dell'acqua potabile, è stato testato l'effetto di diversi componenti della matrice (ad esempio, cloruro, come mostrato nella **Figura 4**) per verificare la qualità della separazione. Elevate concentrazioni di cloruro solitamente influenzano i picchi di bromato e nitrito e influiscono sulla corretta integrazione. Tuttavia, per

una concentrazione fino a 500 mg/L di cloruro, i picchi di bromato e nitrito sono ben separati dal cloruro (risoluzione >3), consentendo una quantificazione accurata.

Non si sono verificate perturbazioni quando il nitrato (che ha un effetto sul clorato) era presente fino a 200 mg/L e il solfato (con un effetto sul DCAA) era presente in concentrazioni fino a 500 mg/L.

Possono verificarsi interferenze anche da acidi organici eluiti precocemente (ad esempio, glicolato, formiato e acetato). I test hanno mostrato che anche se era presente glicolato, l'acido organico eluito più

vicino al fluoro, non è stata osservata alcuna coeluizione tra questi due ioni ed è stata ottenuta una risoluzione corretta (2.1).

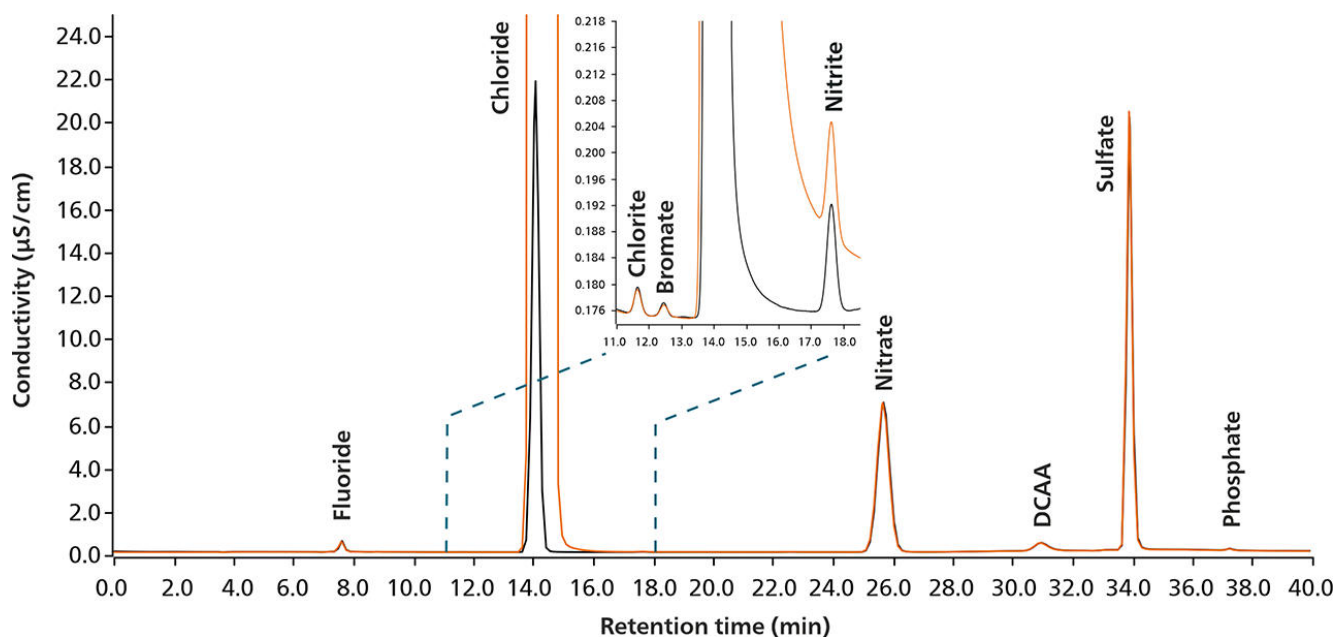


Figura 4. Sovrapposizione del cromatogramma per uno standard misto (Tabella 1, soluzione spike, nero) fortificato con 300 mg/L di cloruro (arancione). L'eluizione a gradiente degli analiti (18–80 mmol/L KOH), prima della rilevazione della conduttività soppressa sequenzialmente, è stata eseguita con la colonna ad alta capacità Metrosep A Supp 21 (volume di iniezione 50 µL). Il recupero degli ioni più influenzati per alti contenuti di cloruro ha prodotto il 98% per il nitrito e il 97% per il bromato.

CONCLUSIONI

Questa applicazione si concentra sulla separazione e misurazione di alte concentrazioni di anioni inorganici (ad esempio, cloruro, nitrato e solfato) insieme a concentrazioni inferiori di sottoprodotti di disinfezione (DBP, ovvero bromato, clorito e clorato) e nitrito e bromuro in un'unica analisi tramite cromatografia ionica. Una misurazione accurata su un ampio intervallo di concentrazione richiede un rilevatore con elevata linearità, come l'IC Conductivity Detector MB (intervallo di linearità di 0-15.000 µS/cm), una colonna ad alta capacità (Metrosep A Supp 21) per un'adeguata separazione dei picchi e una bassa linea di base con eccezionale rapporto segnale/rumore per raggiungere i limiti di rilevamento più bassi.

Il 948 Continuous IC Module, CEP, in combinazione con il soppressore progettato per eluenti idrossidi (MSM-HC Rotor A, Hydroxide), garantisce le migliori condizioni analitiche: un eluente ad alta purezza, una bassa linea di base e i migliori rapporti segnale/rumore. La produzione automatica, quasi priva di reagenti, di eluente idrossido da un concentrato ad alta purezza (soluzione di idrossido di potassio 4 mol/L, Supelco, Merck) e la generazione di gradiente semplice e diretta eliminano qualsiasi passaggio manuale e gli errori umani associati. Ciò fornisce condizioni di eluizione stabili, con conseguenti tempi di ritenzione stabili, ed è una soluzione sostenibile ed economica per qualsiasi laboratorio.

La colonna Metrosep A Supp 21, progettata per eluenti idrossidi, consente un'elevata risoluzione di tutti gli analiti richiesti nel metodo EPA 300.1 degli Stati Uniti, parti A e B, nonché in ISO 10304-1 e ISO 10304-4. Originariamente, questi standard prevedevano che l'analisi venisse eseguita con due metodi separati per determinare con precisione gli anioni standard altamente concentrati accanto agli anioni traccia. In effetti, molti metodi non hanno una risoluzione appropriata e una sensibilità sufficiente e sono necessari due metodi separati per le analisi, riducendo drasticamente la produttività del campione.

Metrohm offre un modo molto completo per

combinare le due parti di EPA 300.1 senza alcuna perdita di qualità utilizzando una configurazione con la colonna di separazione Metrosep A Supp 21 - 250/4.0 in combinazione con la generazione automatica di eluente idrossido ad alta purezza e il rilevamento della conduttività dopo la soppressione sequenziale e la calibrazione automatica in linea.

Con questa configurazione efficiente, i laboratori di analisi delle acque possono soddisfare i normali standard per l'acqua potabile e aumentare la loro efficienza lavorativa complessiva. Tutto sommato, questa è una soluzione completa, robusta ed efficiente.

RIFERIMENTI

1. U.S. EPA. U.S. EPA Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, Revision 1.0, 1997.
2. 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. DOI:10.2307/3434484
3. Jackson, P. E. Ion Chromatography in Environmental Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., Ed.; Wiley, 2000. DOI:10.1002/9780470027318.a0835
4. ISO. ISO 10304-4:2022 - Water Quality — Determination of Dissolved Anions by Liquid Chromatography of Ions — Part 4: Determination of Chlorate, Chloride and Chlorite in Water with Low Contamination, 2022.
5. ISO. ISO 10304-1:2007 - Water Quality — Determination of Dissolved Anions by Liquid Chromatography of Ions — Part 1: Determination of Bromide, Chloride, Fluoride, Nitrate, Nitrite, Phosphate and Sulfate, 2007.

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE

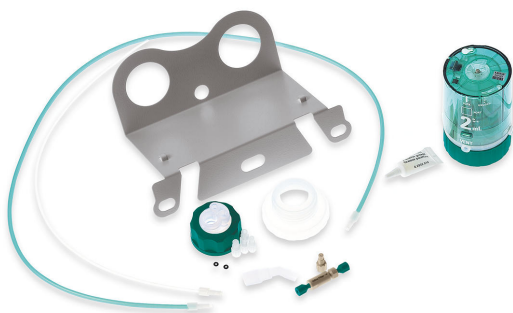


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP

Il 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP è l'intelligente strumento Compact-IC con **forno della colonna**, **soppressione sequenziale** e **pompa peristaltica** per la rigenerazione del soppressore. 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



Equipaggiamento IC: Dosino, rigenerazione

Kit di accessori per il montaggio di un Dosino per la rigenerazione automatica del Metrohm Suppressor Module (MSM).



Metrosep A Supp 21 - 250/4,0

Le colonne Metrosep A Supp 21 sono progettate per funzionare con eluenti a base di idrossido e offrono eccellenti prestazioni di separazione unite a una capacità molto elevata. Le particelle piccole (4,6 µm) a base di polistirene/divinilbenzene idrofilizzato garantiscono picchi nitidi. La fase stazionaria è altamente stabile in termini di temperatura, pressione e valore di pH ed è quindi adatta a condizioni di lavoro estreme.

La versione più lunga della colonna Metrosep A Supp 21 - 250/4,0 è stata sviluppata appositamente per la determinazione di ossoalogenuri (clorito, bromato, clorato), anioni standard (fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, solfato e fosfato) e DCAA (dicloroacetato). Grazie alle sue prestazioni di separazione, supera i requisiti del metodo 300.1 A+B dell'EPA statunitense e della norma DIN EN ISO 10304-1&4 dell'istituto tedesco per la standardizzazione. L'elevata capacità della colonna consente di quantificare gli anioni e gli ossoalogenuri a basse concentrazioni µg/L con un'eccellente riproducibilità, anche nelle matrici di campioni più impegnative. Grazie all'ampia gamma di condizioni di eluizione disponibili, è possibile determinare anche altri componenti anionici, come gli acidi organici a basso peso molecolare.



Equipaggiamento IC: MiPT

Kit di accessori per il montaggio di un Dosino per l'iniezione a loop parziale.



930 Compact IC Flex SeS/Deg

Il 930 Compact IC Flex SeS/Deg è l'intelligente strumento Compact-IC con **soppressione sequenziale** e **Degasser** incorporato. Per la rigenerazione del soppressore è possibile impiegare un 800 Dosino. 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