



Application Note AN-U-049

Sottoprodotti della disinfezione in acqua

Analisi del bromato in tracce con IC-UV/VIS secondo ISO 11206

Avere a disposizione acqua potabile sicura è essenziale per la vita umana e, piuttosto spesso, è anche un privilegio. Indipendentemente dal fatto che la fonte sia acque superficiali o sotterranee, la presenza di batteri patogeni, il cattivo gusto e un odore rilevabile richiedono processi di disinfezione per garantire la qualità appropriata per gli usi dell'acqua potabile [1,2]. La clorazione è stata introdotta all'inizio

del XX secolo come processo standard di trattamento delle acque. Questo processo ha contribuito a proteggere la salute umana e ridurre la mortalità per infezioni e malattie microbiche trasmesse dall'acqua [3,4]. Tuttavia, il processo di clorazione forma sottoprodotti nocivi (ad es. trialometani) dalla reazione del cloro con componenti organici dell'acqua.

Per evitare tali reazioni, i moderni processi di disinfezione utilizzano forti ossidanti come il permanganato o l'ozono. Tuttavia, se l'acqua contiene bromuro, l'ozonizzazione e l'ossidazione portano alla formazione di bromato, un potenziale cancerogeno. Pertanto, nell'acqua potabile le norme stabiliscono un limite massimo di bromato di 10 µg/L ed è quindi necessario monitorarne regolarmente il contenuto

CAMPIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE

Per testare l'affidabilità e la validità di questo metodo sono stati analizzati campioni di acqua del rubinetto, addizionata e non (Zurigo, Svizzera) e di acqua minerale (Evian). Oltre ad aggiungere campioni di acqua di rubinetto svizzera (0,2 e 1 µg/L di bromato), sono state studiate anche tracce di bromato in matrici

per garantire la qualità dell'acqua. La Cromatografia Ionica (IC) rappresenta una tecnica solida, efficiente e sensibile per monitorare la presenza di bromato, anche a livelli di tracce, in conformità con la norma ISO 11206 e il Metodo 317 EPA. La specifica reazione post-colonna (PCR) del triioduro che forma bromato consente la determinazione di concentrazioni fino a 1 µg/L, anche in matrici ricche di carbonati e cloruri.

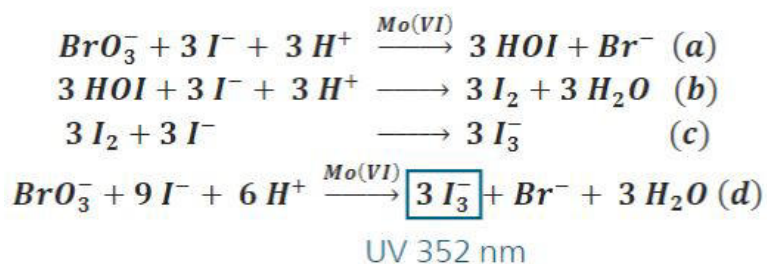
ricche di carbonato e cloruro per dimostrare l'assenza di interferenze. Per questi test, sono stati aggiunti 0,2 µg/L di bromato ad acqua Evian (357 mg/L di carbonato e 5 mg/L di cloruro) e ad acqua ultrapura addizionata (UPW contenente 100–500 mg/L di carbonato e 5–100 mg/L di cloruro).).

ANALISI

La separazione IC con reazione post-colonna (PCR) e successiva rilevazione UV/VIS fornisce un metodo dedicato per determinare concentrazioni molto basse di bromato nell'acqua. Dopo la separazione del bromato dai componenti della matrice con una colonna analitica, il triioduro viene formato tramite la PCR (**Reazione 1**). Questa reazione è molto specifica, consentendo la determinazione sensibile del bromato tramite il rilevamento del triioduro a una lunghezza d'onda di 352 nm. Grazie all'elevata selettività, l'influenza delle interferenze è notevolmente ridotta. Ciò consente il rilevamento di tracce di bromato anche in matrici ad alto contenuto di carbonato e cloruro.

La configurazione è semplice (930 Compact IC Flex,

rivelatore UV/VIS 947 Professional, un processore di campioni e un Dosino per l'aggiunta precisa di reagenti) ed è conforme a **Metodo 317 dell'EPA statunitense** e **DIN EN ISO 11206**. La separazione del bromato dagli altri anioni si ottiene utilizzando la colonna **Metrosep A Supp 17 - 250/4**, e un eluente acido solforico-molibdato. L'eluente, che contiene molibdato come catalizzatore per la PCR, viene pompato continuamente attraverso la colonna. Prima di entrare nel blocco reattore, ioduro di potassio (**Reazione 1**) viene aggiunto da un Dosino per la formazione di triioduro e la sua successiva rivelazione UV/VIS. La calibrazione di questa configurazione variava da 1 a 20 µg/L utilizzando un volume di iniezione di 1000 µL.



Reaction 1. Percorso di reazione del bromato con iodio e molibdato come catalizzatore in soluzione acida formando triioduro come descritto nei metodi del triioduro in US EPA 317 e ISO 11206. La reazione avviene dopo la colonna prima del rilevamento spettrale del triioduro a 352 nm.

Tuttavia, se il bromato deve essere determinato in concentrazioni molto basse inferiori a 1 µg/L e soprattutto in prossimità ad alte concentrazioni di cloruro o carbonato, l'impostazione può essere facilmente modificata per soddisfare questi requisiti. Anche in questo caso viene utilizzata la PCR e la successiva rivelazione UV/VIS per garantire una determinazione selettiva del bromato. Per la separazione analitica del bromato in una matrice

complessa, si utilizza la colonna ad alta capacità **Metrosep A Supp 10 - 100/4.0** e un eluente di bicarbonato alcalino. Per fornire una maggiore stabilità di base e migliori condizioni di reazione, viene utilizzata la **soppressione chimica** prima di aggiungere i reagenti PCR (**Figura 1**). L'utilizzo di un volume di iniezione di 1325 µL in questo caso consente un rilevamento affidabile del bromato da 0,05–5 µg/L.

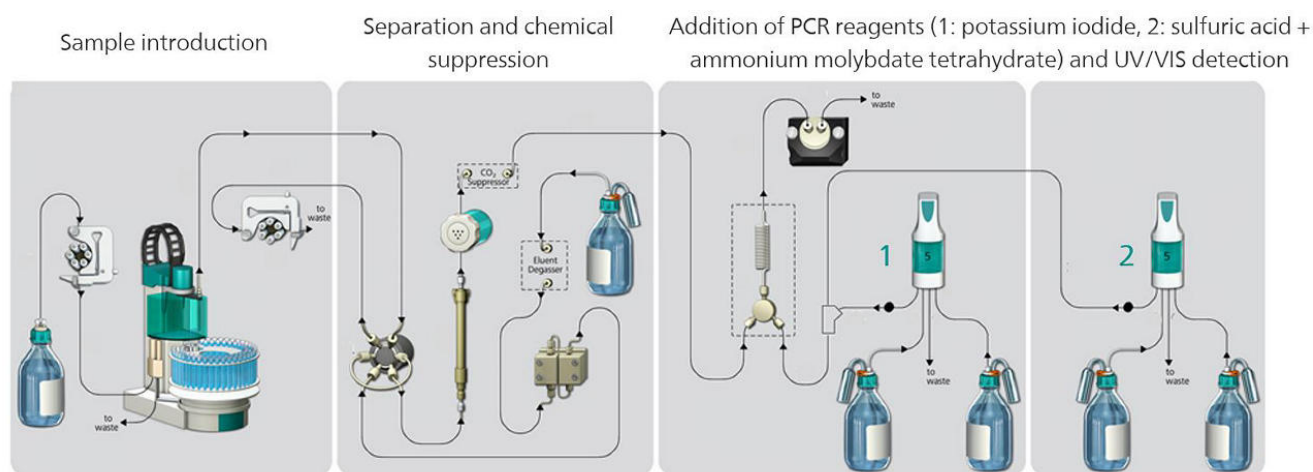


Figure 1. Configurazione del sistema IC per la determinazione delle concentrazioni di bromato in tracce nell'acqua con la colonna Metrosep A Supp 10, soppressione chimica, PCR e rilevamento UV/VIS.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La **Figura 2A** mostra i risultati della determinazione del bromato con la colonna Metrosep A Supp 17 ed eluente acido. Con la configurazione semplice (ad esempio, un Dosino per l'aggiunta di reagente) e un volume di iniezione di 1000 µL, è possibile determinare con elevata precisione concentrazioni di bromato da 1 a 20 µg/L.

La presenza di cloruro o carbonato nella matrice del campione può influire sul tempo di ritenzione e sulla forma del picco del bromato. Per ovviare a questo problema, la colonna Metrosep A Supp 10 ad alta capacità separa in modo efficiente il bromato da questi componenti della matrice prima del rilevamento mediante PCR e UV/VIS. In questo modo è possibile rilevare bromato fino a 0,05 µg/L in matrici contenenti fino a 200 mg/L di carbonato e 100 mg/L

di cloruro (**Figura 2B**). Il tempo di ritenzione del bromato in entrambe le configurazioni è comparabile, eluendo in meno di 10 minuti, il che consente l'analisi di almeno 100 campioni al giorno.

I recuperi di spike dei campioni per campioni preparati artificialmente con UPW a matrice elevata e per l'acqua di rubinetto svizzera variavano dall'85 al 105%. I campioni di acqua del rubinetto contenevano del bromato (2,3 µg/L). Tuttavia, nessun bromato è stato rilevato nei campioni Evian ricchi di carbonato e cloruro. Sono stati determinati picchi del livello di traccia di 0,2 µg/L con un recupero dell'85%.

Per il rilevamento UV/VIS è stata scelta una lunghezza d'onda di 352 nm. Ciò riduce il rumore della linea di base perché alcune specie dell'eluente e dei campioni non assorbono a quella lunghezza d'onda.

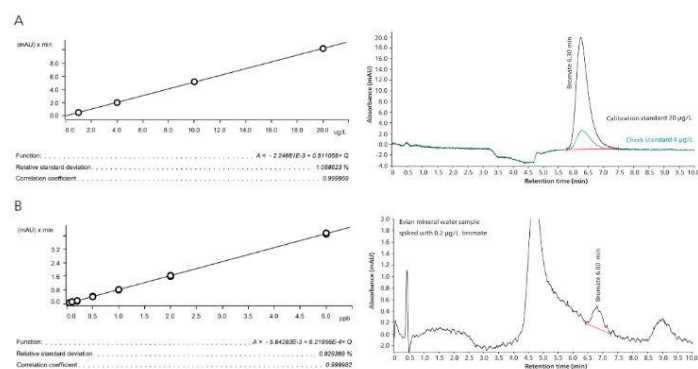


Figure 2. Determinazione del bromato secondo US EPA 317 e ISO 11206 utilizzando la colonna Metrosep A Supp 17 (A) e in matrici ricche di carbonati con la colonna Metrosep A Supp 10 (B). La calibrazione per la configurazione semplice con la colonna Metrosep A Supp 17 (A) variava da 1 a 20 µg/L di bromato. Il cromatogramma mostra l'assorbimento UV/VIS da standard di bromato di 20 µg/L e 4 µg/L. La calibrazione del bromato a livelli di traccia utilizzando la colonna Metrosep A Supp 10 (B) variava da 0,05 a 5,0 µg/L (bracketing standard). Il cromatogramma mostra un campione di acqua minerale Evian addizionato (0,2 µg/L di bromato nella matrice ricca di carbonati e cloruri, recupero dell'85%).

CONCLUSIONE

La disinfezione dell'acqua (ad esempio la clorazione) è un processo necessario per proteggerci dalle malattie. Sfortunatamente, può presentare degli svantaggi come un odore chimico sgradevole e la formazione di pericolosi sottoprodotti della disinfezione (ad es. trialometani cancerogeni). Sebbene le moderne tecnologie come l'ozonizzazione conferiscano un migliore sapore dell'acqua, possono essere prodotti sottoprodotti cancerogeni come il bromato o gli acidi aloacetici se nell'acqua sorgente sono presenti bromuro o altri alogeni prima del trattamento. Pertanto, il monitoraggio dell'acqua potabile per tali sottoprodotti della disinfezione è di grande importanza. Le normative UE e US EPA stabiliscono la concentrazione massima consentita di bromato nell'acqua potabile a 10 µg/L. L'EPA ha tentato di stabilire limiti di concentrazione di bromato ancora più bassi con un obiettivo massimo di contaminazione pari a zero per l'acqua potabile [5]. Per le acque minerali naturali e di sorgente in bottiglia disinfettate dall'ozono, l'UE ha ridotto il limite del bromato a 3 µg/L [6]. Per quanto riguarda il trattamento delle acque reflue, la formazione di bromato può diventare

una minaccia critica per l'ambiente, poiché gli effluenti trattati entrano direttamente nei fiumi e in altre fonti d'acqua. Il rilevamento sensibile del bromato è essenziale e richiede flessibilità per essere applicabile a varie matrici, nonché i bassi limiti di rilevamento.

IC con rilevamento PCR e UV/VIS offre un metodo specifico e sensibile per l'analisi del bromato in linea con i requisiti del metodo EPA 317 e ISO 11206. Poiché questa tecnica è altamente flessibile, l'acqua potabile può essere analizzata con la stessa facilità dei campioni di acqua con un elevato carico di matrice. Sono necessari solo piccoli aggiustamenti per la colonna di separazione e i reagenti PCR. Inoltre, la tecnica è automatizzata, consentendo un'analisi efficiente e un'elevata produttività del campione, ideale per le operazioni di routine. La configurazione completa può essere aggiornata con le tecniche di preparazione del campione in linea (ad esempio, ultrafiltrazione o diluizione), aumentando ulteriormente l'efficienza del metodo e ampliando l'ambito di applicazione a matrici di campioni più complesse.

RIFERIMENTI

1. Boorman, G. UN.; Dellarco, V.; Dunnick, J. K.; et al. Sottoprodotti della disinfezione dell'acqua potabile: revisione e approccio alla valutazione della tossicità. *Prospettive di salute ambientale* **1999**, 107, 207–217.
<https://doi.org/10.2307/3434484>.
2. Wille, A.; Proost, R.; Steinbach, A. Spurenbestimmung von Bromat a Wasser. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* **2010**, 62 (11/12), 27–30.
3. Mughal, F. Clorazione dell'acqua potabile e cancro: *Una recensione*. *J Environ Pathol Toxicol Oncol* **1992**, 11 (5–6), 287–292.
4. Evans, S.; Campbell, C.; Naidenko, O. V. Analisi del rischio cumulativo di cancro associato ai sottoprodotti della disinfezione nell'acqua potabile degli Stati Uniti. *Int J Environ Res Sanità pubblica* **2020**, 17 (6), 2149.
<https://doi.org/10.3390/ijerph17062149>.
5. Bonacquisti, T. P. Prospettiva di un'azienda per l'acqua potabile su bromuro, bromato e ozonizzazione. *Tossicologia* **2006**, 221 (2–3), 145–148.
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2006.02.010>.
6. Commissione europea. Direttiva 2003/40/CE della Commissione. Definizione dell'elenco, dei limiti di concentrazione e dei requisiti di etichettatura per i costituenti delle acque minerali naturali e delle condizioni per l'utilizzo dell'aria arricchita con ozono per il trattamento delle acque minerali naturali e delle acque sorgive. *Fuori J dell'UE* 2003.

Internal references: AW IC CH6-1398-052020; AW IC

AE-0126-112020

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



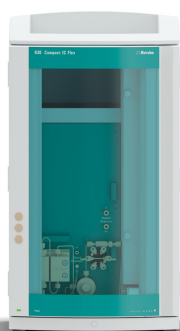
947 Professional UV/VIS Detector Vario SW

Il rilevatore intelligente di lunghezza d'onda singola 947 Professional UV/VIS Detector Vario SW consente di quantificare in modo sicuro e affidabile le sostanze attive nel campo ultravioletto o visibile. È possibile selezionare una lunghezza d'onda.



Metrosep A Supp 17 - 250/4,0

La Metrosep A Supp 17 - 250/4,0 combina un'elevata efficienza di separazione con un buon rapporto prezzo/prestazioni e questo senza rendere necessario un forno per colonna. Il materiale di base polistirene/divinilbenzene utilizzato garantisce una lunga durata della colonna. Con questa colonna è possibile risolvere compiti di separazione complessi.

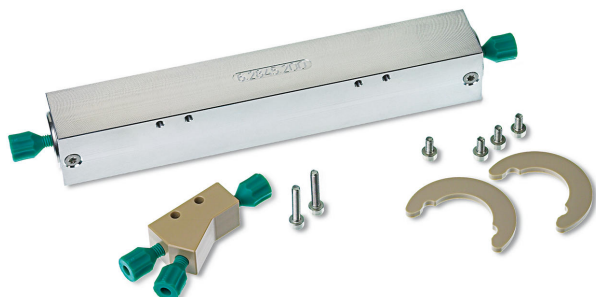


930 Compact IC Flex Oven/Deg

Il 930 Compact IC Flex Oven/Deg è l'intelligente strumento Compact-IC con **forno della colonna**, **senza soppressione** e con **Degasser** incorporato. Lo strumento può essere impiegato con qualsiasi metodo di separazione e di rilevamento.

Campi d'impiego tipici:

- Determinazione di anioni e cationi senza soppressione con rilevamento della conduttività
- Applicazioni semplici con rilevamento UV/VIS o amperometrico



Reattore completo per 6.2845.100

Reattore supplementare per piastra di reazione



Metrosep A Supp 10 - 100/4,0

La colonna di separazione Metrosep A Supp 10 - 100/4,0 è basata su un copolimero di polistirene/divinilbenzene ad alta capacità con una grandezza delle particelle di soli 4,6 µm. Questa colonna si contraddistingue per l'elevato numero di piatti e l'elevata selettività. Pertanto i solfiti e i solfati possono essere separati in modo sicuro senza l'aggiunta di modificanti organici all'eluente. A queste proprietà si aggiunge l'elevata flessibilità in termini di temperatura della colonna, portata e composizione dell'eluente.

La struttura robusta, l'eccellente rapporto prezzo-prestazioni e le ottime prestazioni di separazione, combinati con moderati tempi di analisi cromatografica, rendono la Metrosep A Supp 10 - 100/4,0 una colonna di separazione anionica microbore per tutti i tipi di applicazione.