



Application Note AN-S-236

Trinkwasserqualität nach EPA 300.1

Kombination der EPA-Methode 300.1 Teile A und B in einem einzigen IC-Lauf

ZUSAMMENFASSUNG

Zugang zu sauberem Trinkwasser ist laut der Weltgesundheitsorganisation ein Menschenrecht [1]. Um die Wasserqualität und damit die öffentliche Gesundheit zu schützen, sind politische Maßnahmen, Normen und robuste Analysemethoden erforderlich. In Europa wird die Wasserqualität durch die EU-Trinkwasserrichtlinie geregelt, während in den USA der Safe Drinking Water Act (SDWA) die Regularien festlegt. Das SDWA ermächtigte die US EPA, die Mindestanforderungen an das Trinkwasser festzulegen und die entsprechenden standardisierten Analysemethoden zu entwickeln. Seit den 1980er Jahren beschreibt die EPA-Methode 300.0 die analytischen Anforderungen für die Bestimmung der wichtigsten anorganischen Anionen (Teil A) und der s c h ä d l i c h e n a n o r g a n i s c h e n Desinfektionsnebenprodukte (DNP) in Teil B [2-5], die weitgehend der EN ISO 10304-1 bzw. 10304-4

entsprechen. Anorganische DNPs wie Chlorit und Chlorat werden in erster Linie durch Chlorierungsprozesse gebildet, während Bromat durch Ozonierung von natürlich vorhandenem Bromid entsteht [2, 5-7]. Als die Schadstoffhöchstgehalte der DNPs überarbeitet wurden, wurde ebenfalls die EPA-Methode überarbeitet [5, 6]. Um die Nachweisgrenzen (NG) zu erreichen, sind aufgrund der relativen Konzentrationsunterschiede unterschiedliche Injektionsvolumina für die Teile A und B erforderlich [8]. Die Ionenchromatographie mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion unter Verwendung der trennscharfen Metrosep A Supp 7-Säule erfüllt diese Anforderungen in einem einzigen Analysenlauf. Dies steigert die Effizienz im Labor und spart Kosten, ohne Kompromisse bei der analytischen Qualität eingehen zu müssen.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Es wurden Trink- und Leitungswasserproben von verschiedenen Standorten in Herisau, Schweiz, gemäß den Anforderungen der US EPA Methode 300.1 [8] analysiert. Zusätzlich wurden zur Quantifizierung und Qualitätskontrolle Standards und aufgestockte Proben, die den gesamten Analysenbereich abdecken (d.h. Fluorid, Chlorit, Bromat, Chlorid, Nitrit, Bromid, Chlorat, Dichloracetat (DCA), Nitrat, Phosphat und Sulfat) injiziert. Für den Standard und für die Aufstockung wurden Zertifizierte Referenzstandards von Merck verwendet. Alle Lösungen, d.h. Proben und Standards, wurden automatisch mit der Metrohm Inline-Ultrafiltration (8.000.5341) filtriert. Die EPA-Methode 300.1 Teil A und B sind in einer einzigen Methode zusammengefasst und verwenden ein

Injektionsvolumen von 20 µL. Die Anionen, einschließlich des Surrogats Dichloracetat (DCA), wurden auf einer Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 unter Verwendung eines Carbonat-Eluenten getrennt. DCA ist die Acetatform von DCAA (Dichloressigsäure) und kann in aufbereitetem Trinkwasser, aber auch in Grundwasser oder Schwimmbädern als Reaktionsprodukt aus organischem Material während des Chlorierungsprozesses vorkommen [3, 8]. Da DCA potenziell als gesundheitsgefährdend gilt, liegt der vorläufige WHO-Richtwert für DCA im Trinkwasser bei 0,05 mg/L [1]. Daher muss es von den anderen Ionen getrennt werden, um eine angemessene Auflösung und Quantifizierung zu gewährleisten.

Die Detektion für die Analyse wurde mit einem **Leitfähigkeitsdetektor** nach **sequentieller Suppression** durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der MagIC Net-Software.

Die sequentielle Suppression, d. h. die Kombination aus chemischer und CO_2 -Suppression, verringert die Hintergrundleitfähigkeit und verbessert somit das **Signal-Rausch-Verhältnis**. Typische Hintergrundleitfähigkeiten unter $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ werden durch die vollständige Entfernung von CO_2 und Kohlensäure aus dem Eluenten erreicht. Dadurch wird die Analyse sehr niedriger Konzentrationen ermöglicht und die Anforderungen der US EPA in Bezug auf Drift und Basislinienrauschen werden erfüllt ($<5 \text{ nS}$ pro Minute über der Hintergrundleitfähigkeit) [8].

Die analysierten Leitungswässer enthielten hohe Konzentrationen (d.h. im mg/L-Bereich) an Chlorid (13 mg/L), Sulfat (4 mg/L) und Nitrat (8 mg/L) (**Tabelle 1** und **Abbildung 2**). Bromid und Fluorid wurden in geringen Konzentrationen ($<0,06 \text{ mg/L}$) nachgewiesen, während die toxischen Desinfektionsnebenprodukte Chlorat, Bromat und Chlorit sowie Nitrit nicht nachgewiesen werden konnten. Die Peakauflösungen von $>1,5$ zeigen, dass die Anionen basisliniengetrennt sind (Beispiel in **Abbildung 2**). Das Surrogat DCA wurde in keinem der Leitungswässer nachgewiesen, konnte aber vom höher konzentrierten Nitrat (30 mg/L) im Mischstandard mit einer Auflösung von 1,2 getrennt werden (**Abbildung 2**). Die relativen Standardabweichungen (RSDs) für wiederholte Leitungswasseranalysen liegen unter 2,5 % (**Tabelle 1**, mit Ausnahmen für Chlorit und Bromat) und die Wiederfindungsraten der Spikes von 82-120 % entsprechen den allgemeinen Qualitätskriterien. Diese Ergebnisse beweisen die **Reproduzierbarkeit**, **Genauigkeit** und **Robustheit** der Methode. Die ermittelten Nachweigrenzen (NG) (nach DIN 62645)



Abbildung 1. Kompaktes, benutzerfreundliches Metrohm IC-Gerät zur Quantifizierung von Oxohalogeniden neben Standardanionen in Trinkwasser.

entsprechen den EPA-Anforderungen (**Abbildung 2**) [8].

Neben der Anwendung auf Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser, wie in der **EPA-Methode 300.1** [8] spezifiziert, wurde das vorgestellte Setup für eine Vielzahl verschiedener Wässer zugelassen, darunter abgefülltes Wasser, Mineralwasser und Schwimmbadwasser. Das Analyseverfahren eignet sich auch für **EN ISO 10304-1**: Bromid und Nitrat (Arbeitsbereich $\geq 0,05 \text{ mg/L}$), Chlorid, Fluorid, Nitrat, Orthophosphat und Sulfat (Arbeitsbereich $\geq 0,1 \text{ mg/L}$) und **EN ISO 10304-4**: Chlorat (Arbeitsbereich $\geq 0,03 \text{ mg/L}$), Chlorid (Arbeitsbereich $\geq 0,1 \text{ mg/L}$) und Chlorit (Arbeitsbereich $\geq 0,05 \text{ mg/L}$). Mit der sehr guten Trennung, die mit der **Metrosep A Supp 7** Säule erreicht wird, werden alle in diesen Normen genannten Anforderungen für mögliche anionische Störungen erfüllt. Im Gegensatz zur EPA erlaubt die ISO die Verwendung einer UV/VIS-Detektion (Bromid, Nitrat, Nitrit, Chlorit) oder einer amperometrischen Detektion (Chlorit), um bei Bedarf eine höhere Empfindlichkeit zu erreichen. DCA wird von ISO 10304-1 oder 4 nicht erfasst.

ERGEBNISSE

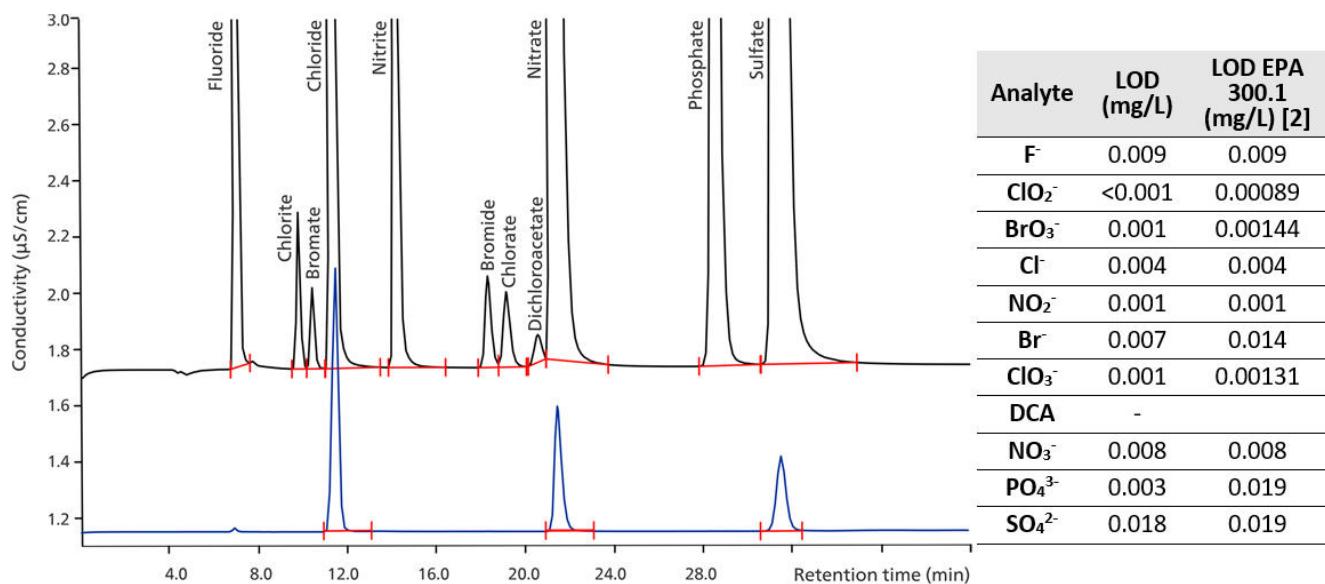


Abbildung 2. Chromatogramme einer Leitungswasserprobe (Herisau, Schweiz, blau - siehe Tabelle 1 für durchschnittliche Konzentrationen) und eines Standards (schwarz), der die relevanten Analyten mit hohen Konzentrationen der Standardanionen für EPA 300.1 (Fluorid 2,0 mg/L, Chlorid 10.0 mg/L, Nitrit 5.0 mg/L, Nitrat 30.0 mg/L, Phosphat 15.0 mg/L, und Sulfat 40 mg/L) neben niedrigen Konzentrationen der Desinfektionsnebenprodukte und Bromid (Chlorit 1.0 mg/L, Bromat 1.0 mg/L, Bromid 1.0 mg/L, Chlorat 1.0 mg/L, und Dichloracetat 1.0 mg/L). Die Anionen wurden auf einer Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 Säule getrennt (Eluent: 3,6 mmol/L Natriumcarbonat, Fluss 0,8 mL/min, Säulentemperatur 45 °C, Injektionsvolumen 20 µL). Das Leitfähigkeitssignal wurde nach sequentieller Suppression aufgezeichnet. Die nach DIN 62645 ermittelten Nachweisgrenzen (NG, rechts) entsprechen den Anforderungen der EPA [8].

Tabelle 1. Ergebnisse für Wiederholungsmessungen von Leitungswasser ($n = 6$) mit einer 5 µg/L-Aufstockung (gekennzeichnet durch *) der Oxohalogenide Chlorit, Bromat und Chlorat, die im reinen Leitungswasser nicht enthalten waren. Analyten, die im Leitungswasser nicht nachgewiesen wurden, sind mit "n. d." gekennzeichnet.

Leitungswasser n = 5	Ergebnis (Mittelwert ± SD) [mg/L]	RSD [%]	Spike-Konz. [mg/L]	Wiederfindung %
Fluorid	0,064 ± 0,002	2,5	-	-
Chlorit*	0,004 ± <0,001	8,3	0,005	82
Bromat*	0,006 ± <0,001	5	0,005	113
Chlorid	12,5 ± 0,1	1,0	-	-
Nitrit	nd	-	-	-
Bromid	0,008 ± <0,001	1,6	-	-
Chlorat*	0,006 ± <0,001	1,9	0,005	120
Nitrat	7,9 ± 0,1	1,5	-	-
Sulfat	3,9 ± 0,06	1,5	-	-
Phosphat	nd	-	-	-

FAZIT

Die größte Herausforderung bei der Kombination der Anforderungen von **EPA 300.1 Teil A und B** in einer **einzigartigen Methode** war die Trennung und Messung der niedrigeren Konzentrationen der DNPs (z. B. Bromat, Chlorit und Chlorat) und Nitrit neben den hohen Konzentrationen anorganischer Anionen (z. B. Chlorid, Nitrat und Sulfat im mg/L-Bereich). Um solche Analyten über einen sehr großen Konzentrationsbereich (fünf Größenordnungen oder mehr) genau zu messen, ist eine **hohe Linearität des Detektors erforderlich**. Hier zeigte der Metrohm-Leitfähigkeitsdetektor mit einem Linearitätsbereich

von 0-15.000 µS/cm eine hervorragende Leistung. Darüber hinaus erfordert die Trennung der in der EPA-Methode 300.1 Teil A und B aufgeführten Analyten eine **spezielle analytische Säule**, die eine gute Trennung aufweist, speziell für die Oxohalogenide (z.B. die DNPs). Mit ihrer sehr hohen Auflösung, insbesondere für die Oxohalogenide, ist die **Metrosep A Supp 7-Säule** eine geeignete Trennsäule. Sie trennt alle Ionen, die von Interesse sind, inklusive Dichloracetat in einer isokratischen Methode. Dadurch wird die Analyse überschaubar und der Aufbau einfach (**Abbildung 1**).

Die US EPA-Methode 300.1 [8] ist die anerkannte Standardmethode für die Analyse von Oxohalogeniden und Standardanionen weltweit. Die Anforderung, zwei Injektionen zu verwenden, eine für die Standardanionen und eine zweite für die Spurenionen, reduziert den Probendurchsatz für die Labore erheblich.

Metrohm bietet mit der Trennsäule Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 zusammen mit der Leitfähigkeitsdetektion nach sequentieller Suppression eine umfassende Möglichkeit, die beiden Teile der EPA 300.1 zu

kombinieren **ohne Qualitätsverluste**. Das Analysenverfahren entspricht auch den Anforderungen der **EN ISO 10304 Teil 1 und 4** und kann durch den Einsatz der UV/VIS-Detektion für eine höhere Empfindlichkeit ergänzt werden. Die zusätzliche Einbindung von Metrohm-Inline-Probenvorbereitungstechniken (MISP) ([8.940.5004](#)) wie die Ultrafiltration oder Inline-Verdünnung, steigert durch die Reduzierung der Analysezeit die analytische Effizienz von Laboren und bietet somit weitere Vorteile.

REFERENZEN

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 By-Products 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 Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

GERÄTEKONFIGURATION

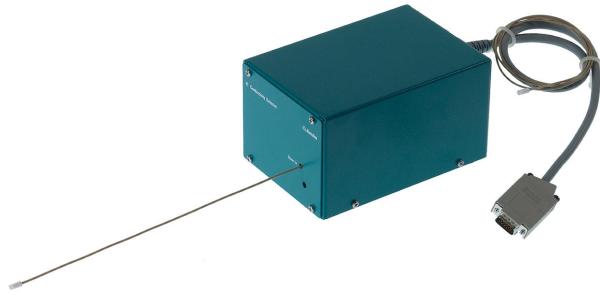


940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP

Der 940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP ist das intelligente IC-Gerät mit **sequenzieller Suppression** und **Peristaltikpumpe** zur Suppressorregeneration. Das Gerät kann mit beliebigen Trenn- und Detektionsmethoden eingesetzt werden.

Typische Anwendungsgebiete:

- Anionen- oder Kationenbestimmungen mit sequenzieller Suppression und Leitfähigkeitsdetektion
- Spurenanalytik für Anionen oder Kationen
- Online-Monitoring für Anionen oder Kationen



IC Conductivity Detector

Kompakter und intelligenter Hochleistungs-Leitfähigkeits-Detektor zu den intelligenten IC Geräten. Hervorragende Temperaturkonstanz, die gesamte Signalverarbeitung innerhalb des geschützten Detektorblocks und DSP – Digital Signal Processing – der letzten Generation garantieren höchste Präzision der Messung. Dank dem dynamischen Arbeitsbereich sind keine (auch nicht automatische) Bereichswechsel notwendig.



Metrosep A Supp 7 - 250/4.0

Nebenprodukte aus der Wasseraufbereitung (disinfection by-products) stehen im Verdacht, nicht nur gesundheitsschädlich sondern sogar krebserregend zu sein. Deshalb sind die Oxohalogenide Gegenstand vieler Untersuchungen und Standards geworden (z. B. EPA 300.1 Part B, EPA 317.0, EPA 326.0). In erster Linie geht es dabei um Bromat, welches bei der Ozonisierung von Trinkwasser aus Bromid entsteht. Die Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 stellt eine Hochleistungstrennsäule für die parallele Bestimmung der Standardanionen, der Oxohalogenide und der Dichloressigsäure dar. Mit dieser Säule werden diese Ionen bis in den unteren µg/L-Bereich hinein sicher und präzise bestimmt. Die hohe Nachweisempfindlichkeit wird durch den Einsatz des 5-µm-Polyvinylalkohol-Polymers erreicht, mit dem extrem hohe Bodenzahlen und damit ausgezeichnete Trenn- und Nachweiseigenschaften erzielt werden. Zusätzlich kann die Trennung durch Veränderung der Temperatur an die spezifischen Erfordernisse der Applikation angepasst werden.



858 Professional Sample Processor – Pump

Der 858 Professional Sample Processor – Pump verarbeitet Proben von 500 µL bis 500 mL. Der Probentransfer erfolgt entweder mit der eingebauten bidirektionalen Zweikanal-Peristaltikpumpe oder mittels eines 800 Dosino.