



Application Note AN-S-236

Calidad del agua potable por EPA 300.1

Combining EPA method 300.1 parts A and B in a single IC run

El agua potable limpia es citado como un derecho humano por la Organización Mundial de la Salud [1]. Se requieren políticas, estándares y métodos analíticos sólidos para salvaguardar la calidad del agua y, por extensión, la salud pública. En Europa, la Directiva de agua potable de la UE regula la calidad del agua, mientras que la Ley de agua potable segura (SDWA) es responsable en los EE. UU. La SDWA autorizó a la US EPA a desarrollar estándares mínimos de agua potable y los respectivos métodos analíticos estandarizados. Desde la década de 1980, el método 300.0 de la EPA ha descrito los requisitos analíticos para la determinación de aniones inorgánicos principales (parte A) y subproductos de desinfección inorgánicos nocivos (DBP) en la Parte B. [2–5], correspondientes en gran parte a EN ISO 10304-1 y 10304-4, respectivamente. Los DBP inorgánicos,

como el clorito y el clorato, se forman principalmente mediante procesos de cloración, mientras que el bromato se crea mediante la ozonización del bromuro presente de forma natural. [2, 5–7]. Cuando se revisaron los niveles máximos de contaminantes (MCL) de DBP, también se revisó el método de la EPA [5, 6]. Para alcanzar los límites de detección del método (MDL), se requieren diferentes volúmenes de inyección para las partes A y B debido a las diferencias de concentración relativas [8]. La cromatografía iónica con detección de conductividad suprimida utilizando la columna altamente selectiva Metrosep A Supp 7 cumple con estos requisitos en un análisis de una sola corrida, aumentando la eficiencia del laboratorio y ahorrando dinero mientras mantiene alta la calidad analítica.

EXPERIMENTAL

Se analizaron muestras de agua potable y del grifo de sitios en Herisau, Suiza, de acuerdo con los requisitos del Método 300.1 de la EPA de EE. UU. [8]. Además, se inyectaron estándares y muestras enriquecidas que mostraban el rango completo de analitos (es decir, fluoruro, clorito, bromato, cloruro, nitrito, bromuro, clorato, dicloroacetato (DCA), nitrato, fosfato y sulfato) para la cuantificación y el control de calidad. Referencia certificada normas de Merck se usaron tanto para el estándar como para la adición. Todas las soluciones, es decir, muestras y estándares, se filtraron automáticamente aplicando ultrafiltración en línea Metrohm (8.000.5341). Las partes A y B del método EPA 300.1 se combinan en un solo método y utilizan

un volumen de inyección común de 20 µL. Los aniones, incluido el sucedáneo de dicloroacetato (DCA), se separaron en un Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 usando un eluyente de carbonato. DCA es la forma de acetato de DCAA (ácido dicloroacético) y puede estar presente en aguas potables tratadas, pero también en aguas subterráneas o piscinas como producto de reacción de materia orgánica durante el proceso de cloración. [3, 8]. La directriz provisional de la OMS para el DCA en el agua potable es de 0,05 mg/L porque presenta riesgos potenciales para la salud [1]. Por lo tanto, debe separarse de los otros iones para garantizar una resolución y cuantificación adecuadas.

La detección de señal para el análisis se realizó con un **detector de conductividad** después **supresión secuencial** y cuantificado utilizando el software MagIC Net.

Supresión secuencial, es decir, la combinación de productos químicos y CO₂ supresión, reduce la conductividad de fondo y, por lo tanto, mejora la relación señal-ruido. Las conductividades de fondo típicas por debajo de 1 µS/cm se alcanzan eliminando completamente el CO₂ y ácido carbónico del eluyente. Por lo tanto, se permite el análisis de concentraciones muy bajas y se cumplen los requisitos de la EPA de EE. UU. con respecto a la deriva y el ruido de referencia (<5 nS por minuto sobre la conductividad de fondo) [8].

RESULTS

Las aguas del grifo analizadas contenían altas concentraciones (es decir, rango de mg/L) de cloruro (13 mg/L), sulfato (4 mg/L) y nitrato (8 mg/L) (**tabla 1** y **Figura 2**). Se detectaron bromuro y fluoruro en concentraciones menores (<0,06 mg/L), mientras que los subproductos tóxicos de la desinfección, clorato, bromato y clorito, así como el nitrito, no se pudieron detectar. Las resoluciones máximas de >1.5 revelan que los aniones están separados por línea base (ejemplo mostrado en **Figura 2**).

El DCA sustituto no se detectó en ninguna de las aguas del grifo, pero se pudo separar del nitrato predominante (30 mg/L) en el estándar mixto con una resolución de 1,2 (**Figura 2**).

Las desviaciones estándar relativas (RSD) para análisis repetidos de agua del grifo por debajo del 2,5 % (**tabla 1**, con excepciones para el clorito y el bromato) y las recuperaciones de picos de 82 a 120 % se encuentran dentro de los criterios de calidad comunes y destacan la **repetibilidad**, **exactitud**, y **robustez** del método. Los límites de detección determinados (LOD) (según DIN 62645) se ajustan a los requisitos de la



Figure 1. Instrumentación IC de Metrohm compacta y fácil de usar para cuantificar oxihaluros además de aniones estándar en agua potable.

EPA (**Figura 2**) [8].

Además de la aplicabilidad a aguas potables superficiales, subterráneas y acabadas, como se especifica en el **Método EPA 300.1** [8], la configuración presentada fue aprobada para una variedad de aguas diferentes, incluyendo agua embotellada, agua mineral y agua de piscina.

El procedimiento analítico también es adecuado tanto para **EN ISO 10304-1**: bromuro y nitrato (rango de trabajo $\geq 0,05$ mg/L), cloruro, fluoruro, nitrato, ortofosfato y sulfato (rango de trabajo $\geq 0,1$ mg/L) y **EN ISO 10304-4**: clorato (rango de trabajo $\geq 0,03$ mg/L), cloruro (rango de trabajo $\geq 0,1$ mg/L) y clorito (rango de trabajo $\geq 0,05$ mg/L). Con la excelente separación lograda usando el **Metrosep A Suplemento 7** columna, se cumplen todos los requisitos para posibles interferencias aniónicas mencionados en estas normas. A diferencia de la EPA, ISO permite el uso de detección UV/VIS (bromuro, nitrato, nitrito, clorito) o detección amperométrica (clorito) para lograr una mayor sensibilidad si es necesario. DCA no está cubierto por ISO 10304-1 o 4.

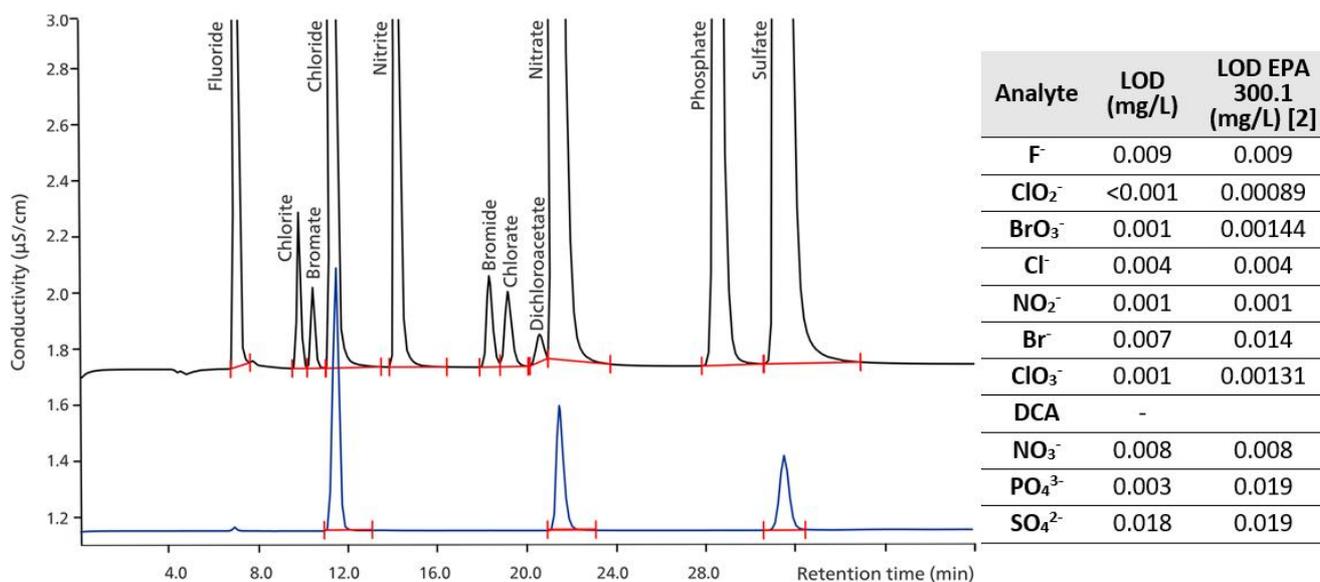


Figure 2. Cromatogramas para una muestra de agua del grifo (Herisau, Suiza, azul; consulte las concentraciones promedio en la Tabla 1) y un estándar (negro) que contiene los analitos relevantes con altas concentraciones de aniones principales para EPA 300.1 (fluoruro 2,0 mg/L, cloruro 10,0 mg/L, nitrito 5,0 mg/L, nitrato 30,0 mg/L, fosfato 15,0 mg/L y sulfato 40 mg/L) además de bajas concentraciones para subproductos de desinfección y bromuro (clorito 1,0 mg/L, bromato 1,0 mg/L, bromuro 1,0 mg/L, clorato 1,0 mg/L y dicloroacetato 1,0 mg/L). Los aniones se separaron en una columna Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 (eluyente: carbonato de sodio 3,6 mmol/L, velocidad de flujo 0,8 mL/min, temperatura de la columna 45 °C, volumen de muestra 20 µL). La señal de conductividad se registró después de la supresión secuencial. Los límites de detección (LOD, a la derecha) determinados por DIN 62645 están en línea con los requisitos de la EPA [8].

Tabla 1. Resultados de análisis repetidos de agua del grifo (n = 6) con picos de 5 µg/L (indicados por *) de los oxihaluros clorito, bromato y clorato, que no estaban contenidos en el agua del grifo sin engrasar. Los analitos que no se detectaron en el agua del grifo se indican con «nd».

Agua del grifo n = 5	Resultado (media ± SD) [mg/L]	DSR [%]	Spike conc. [mg/L]	Recuperación %
Fluoruro	0,064 ± 0,002	2,5	-	-
clorito*	0,004 ± <0,001	8,3	0,005	82
Bromato*	0,006 ± <0,001	5	0,005	113
Cloruro	12,5 ± 0,1	1,0	-	-
Nitrito	Dakota del Norte	-	-	-
Bromuro	0,008 ± <0,001	1,6	-	-
Clorato*	0,006 ± <0,001	1,9	0,005	120
Nitrato	7,9 ± 0,1	1,5	-	-
Sulfato	3,9 ± 0,06	1,5	-	-
Fosfato	Dakota del Norte	-	-	-

CONCLUSION

El mayor desafío que implica combinar los requisitos de **EPA 300.1 partes A y B** dentro de un **método único** fue separar y medir altas concentraciones de aniones inorgánicos (p. ej., cloruro, nitrato y sulfato en el rango de mg/l) además de concentraciones más bajas de DBP (es decir, bromato, clorito y clorato) y nitrito. Para medir dichos analitos con precisión en un rango de concentración muy amplio (cinco órdenes de magnitud o más), **se requiere una alta linealidad del detector**. Aquí, el detector de conductividad de Metrohm mostró un rendimiento excelente con un rango de linealidad de 0–15 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Además, la separación de los analitos enumerados en el Método 300.1 de la EPA, partes A y B, requiere una **columna analítica dedicada** que muestra una alta resolución, especialmente para los oxihalogenuros (es decir, los DPB).

los **Metrosep A Suplemento 7** columna muestra una resolución muy alta, especialmente para los oxihalogenuros. Separa todos los iones de interés, incluido el dicloroacetato, en un método isocrático. Esto mantiene el análisis directo y la configuración simple (**Figura 1**).

Método 300.1 de la EPA de EE. UU. **[8]** es el principal método estándar para el análisis de oxihalogenuros y aniones comunes en agua potable con aceptación mundial. El requisito de usar dos inyecciones, una para los aniones estándar y otra para los aniones traza, reduce drásticamente el rendimiento de la muestra para los laboratorios.

Metrohm ofrece una forma muy completa de combinar las dos partes de EPA 300.1 **sin pérdidas de calidad** usando una configuración con la columna de separación Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 en combinación con detección de conductividad después de supresión secuencial. El procedimiento analítico también está en línea con los requisitos para **EN ISO 10304 partes 1 y 4** y se puede modificar mediante el uso de detección UV/VIS para una mayor sensibilidad. Mayor integración de las técnicas de preparación de muestras en línea (MISP) de Metrohm ([8.940.5004](#)) como la ultrafiltración o la dilución en línea brinda beneficios adicionales a los laboratorios al aumentar la eficiencia analítica a través de la reducción del tiempo de análisis.

REFERENCES

1. Organización Mundial de la Salud. *Directrices para la calidad del agua potable: primer apéndice a la tercera edición, volumen 1: recomendaciones*; Ginebra: OMS, 2006.
2. Boorman, G. A. Subproductos de la desinfección del agua potable: revisión y enfoque para la evaluación de la toxicidad. *Reinar. Perspectiva de salud*. **1999**, 107 (suplemento 1), 207–217.
3. Evans, S.; Campbell, C.; Naidenko, O. v Análisis del riesgo acumulativo de cáncer asociado con los subproductos de la desinfección en el agua potable de los Estados Unidos. *En t. j Reinar. Res. Público. Salud* **2020**, 17 (6), 2149.
4. *Algunos desinfectantes y contaminantes del agua potable, incluido el arsénico Monografías del IARC sobre la evaluación de los riesgos cancerígenos para los seres humanos Volumen 84*; Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, Ed.; monografías de la IARC sobre la evaluación de los riesgos cancerígenos para los seres humanos; CIIC: Lyon, 2004.
5. Jackson, P. E. Cromatografía iónica en análisis ambiental. En *Enciclopedia de Química Analítica*; Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, Reino Unido, 2000; pág. a0835.
6. Reglamentos nacionales primarios de agua potable de la EPA: Desinfectantes y subproductos de la desinfección. *Alimentados. Regístrese* **1998**, 63 (241), 69389– 69476.
7. Cantante, P. C. Control de Subproductos de Desinfección en Agua Potable. *j Reinar. Ing.* **1994**, 120 (4), 727–744.
8. Método EPA 300.1 - Determinación de aniones inorgánicos en agua potable por cromatografía iónica. En *Métodos para la Determinación de Compuestos Orgánicos e Inorgánicos en Agua Potable*; Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos: EE. UU., 2000; págs. 300.1-1–300.1-42.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURATION



940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP

El 940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP es un aparato inteligente CI con **supresión secuencial** y una **bomba peristáltica** para la regeneración de supresores. El aparato se puede emplear con cualquier método de separación o de detección.

Ámbitos típicos de aplicación:

- Determinaciones de cationes o aniones con supresión secuencial y detección de conductividad
- Análisis de trazas para aniones o cationes
- Supervisión online para aniones o cationes



IC Conductivity Detector

Detector de conductividad de alto rendimiento, inteligente y compacto para los aparatos CI inteligentes. La extraordinaria constancia de temperatura, el tratamiento completo de la señal dentro del bloque detector protegido y DSP (tratamiento digital de la señal controlado por microprocesador) de última generación garantizan la máxima precisión de la medida. Gracias a la zona de trabajo dinámica no es necesario el cambio de la zona (ni siquiera automático).



Metrosep A Supp 7 - 250/4,0

Se sospecha que los subproductos del tratamiento del agua (subproductos de la desinfección) no solo pueden resultar nocivos para la salud, sino también ser cancerígenos. Por eso, los oxohalogenuros han sido objeto de muchos estudios y normas (p. ej. EPA 300.1 parte B, EPA 317.0, EPA 326.0). En particular, se trata del bromato que se forma en la ozonificación de agua potable a partir de bromuro. La Metrosep A Supp 7 - 250/4,0 es una columna de separación de alto rendimiento para la determinación paralela de aniones estándar, oxohalogenuros y ácido dicloroacético. Con esta columna es posible determinar estos iones hasta la gama de $\mu\text{g/L}$ inferior de forma segura y precisa. La alta sensibilidad de detección se logra usando el polímero de alcohol polivinílico de $5\ \mu\text{m}$ con el que pueden alcanzarse números de platos extremadamente elevados y con ellos excelentes propiedades de separación y detección. Además, es posible adaptar la separación a las exigencias específicas de la aplicación modificando la temperatura.



858 Professional Sample Processor – Pump

El 858 Professional Sample Processor – Pump procesa muestras de $500\ \mu\text{L}$ a $500\ \text{mL}$. La transferencia de muestras se realiza por medio de la bomba peristáltica de dos canales bidireccional integrada o con un 800 Dosino.



MagIC Net 4.0 Compact: 1 licencia

Programa profesional de ordenador para el control de un aparato inteligente Compact IC, un detector y un Autosampler o un 771 Compact Interface. El software permite el control, el registro, la evaluación y la monitorización de datos, así como la generación de informes de análisis de cromatografía iónica.

Interfaz de usuario gráfica para las operaciones más frecuentes, amplios programas de base de datos, desarrollo de métodos, configuración y control manual de sistemas; administración de usuarios muy flexible, eficientes operaciones de base de datos, amplias funciones de exportación de datos, generador de informes que se puede configurar de forma individual, control y monitorización de todos los componentes del sistema y de los resultados de la cromatografía.

MagIC Net Compact cumple plenamente con la normativa FDA 21 CFR Part 11 y también con las Prácticas Correctas de Laboratorio.

MagIC Net está disponible en 16 idiomas de diálogo: alemán, inglés, chino, chino tradicional, francés, italiano, español, portugués, búlgaro, checo, húngaro, japonés, coreano, ruso, eslovaco, polaco
1 licencia.

Los archivos de instalación y los documentos se suministran en una memoria USB.