



Application Note AN-S-236

Calidad del agua potable según la norma EPA 300.1

Combinación de las partes A y B del método EPA 300.1 en una sola ejecución de IC.

El agua potable limpia es considerada un derecho humano por la Organización Mundial de la Salud [1]. Se requieren políticas, estándares y métodos analíticos robustos para proteger la calidad del agua y 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 la responsable en los EE. UU. La SDWA autorizó a la EPA de EE. UU. a desarrollar estándares mínimos de agua potable y métodos analíticos estandarizados, respectivamente. Desde la década de 1980, el Método 300.0 de la EPA de EE. UU. ha descrito los requisitos analíticos para la determinación de aniones inorgánicos grandes (Parte A) y productos de desinfección inorgánicos débiles (DBP) en la Parte B [2-5], que corresponden en gran medida a las normas EN ISO 10304-1 y 10304-4, respectivamente. Los DBP

inorgánicos, como el clorito y la cloración, 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 (NMC) de los subproductos de desinfección (SPD), se adoptó el método de la EPA de EE. UU. [5, 6]. Para alcanzar los límites de detección del método (LDM), se requieren diferentes volúmenes de inyección para las partes A y B debido a las diferencias en la concentración relativa [8]. La cromatografía iónica con detección de conductividad suprimida, utilizando la columna Metrosep A Supp 20 de alta capacidad, cumple con estos requisitos en un análisis de una sola corrida, lo que aumenta la eficiencia del laboratorio, ahorra dinero y mantiene una alta calidad analítica.

EXPERIMENTO

Se analizaron muestras de agua potable y agua de manantial procedentes de Herisau, Suiza, así como aguas minerales comerciales, de acuerdo con los requisitos del Método 300.1 de la EPA de EE. UU. [8]. Además, se inyectaron estándares y muestras moteadas que presentaban el rango analítico completo (es decir, fluoruro, clorito, bromato, cloruro, nitrito, bromuro, clorato, dicloroacetato (DCA), nitrato, fosfato y sulfato) para su cuantificación y control de calidad. Para el análisis, se combinaron las partes A y B del Método 300.1 de la EPA de EE. UU. en un único método, utilizando un volumen de inyección común de 50 µL. Los aniones principales, los oxihaluros y el dicloroacetato (DCA) se separaron en condiciones isocráticas en una columna Metrosep A

Supp 20 - 150/4.0 con un eluyente de carbonato. El DCA es la forma acetato del DCAA (ácido dicloroacético) y puede estar presente en el agua potable tratada, así como en piscinas subterráneas y de recreo, 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, ya que representa un riesgo potencial para la salud [1]. Por lo tanto, debe separarse de los demás iones para garantizar una resolución y cuantificación adecuadas. En el método 300.1 de la EPA de EE. UU., el DCA se define como un sustituto y debe añadirse a las muestras a una concentración de 1 mg/L.

La detección de la señal para el análisis se realizó con un detector de conductividad tras la supresión secuencial, y los resultados se cuantificaron mediante el software MagIC Net.

La supresión secuencial, es decir, la combinación de supresión química y de CO₂, reduce la conductividad de fondo y, por lo tanto, mejora la relación señal-ruido. Normalmente, se consiguen conductividades de fondo inferiores a 1,6 µS/cm eliminando completamente el CO₂ y el ácido carbónico del eluyente. Esto permite analizar concentraciones muy bajas y cumple con los requisitos de la EPA de EE. UU. para el ruido de fondo (<5 nS/cm) y la deriva (<5 nS/(cm x min)) [8].

RESULTADOS

Las muestras de agua analizadas contenían altas concentraciones (en el rango de mg/L) de cloruro (9-11 mg/L), sulfato (5-14 mg/L) y nitrato (4-9 mg/L) (Tabla 1, Tabla 2 y Figura 2). Se detectaron bromuro y fluoruro en concentraciones menores (<0,006 mg/L y <0,07 mg/L, respectivamente), mientras que los subproductos tóxicos de la desinfección, clorato, bromato y clorito, así como el nitrito, no se detectaron



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

(con una excepción en la que se detectó clorato a una concentración de 0,003 mg/L, Tabla 2). Asimismo, no se detectó el DCAA como compuesto sustituto en ninguna de las muestras. Sin embargo, el DCAA (10 mg/L) pudo separarse con una resolución de 2,8 en una solución estándar mixta con una concentración diez veces mayor de sulfato (100 mg/L) (Figura 2).

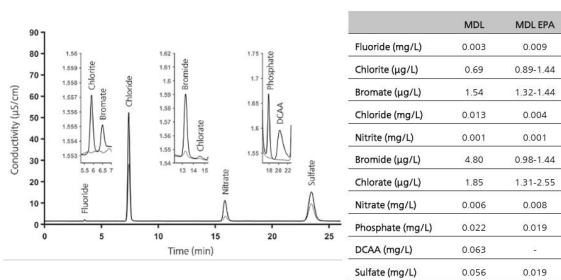


Figure 2. Cromatogramas de agua mineral comercial altamente mineralizada (fila inferior) y de la muestra de agua estirada (fila superior).

Las secciones A y B de la norma US EPA 300.1 establecen algunos requisitos que deben cumplirse: La recuperación de la adición de analito debe estar entre el 85 % y el 115 % para concentraciones altas (mg/L) y entre el 75 % y el 125 % para concentraciones bajas (máximo 10 veces el «nivel mínimo de notificación», que corresponde al estándar de calibración inferior, en el rango de µg/L inferior). Como se observa en las Tablas 1 y 2, la recuperación de la adición de analito se situó entre el 80 % y el 104 %, con la excepción del fosfato en el agua mineral comercial (70 %), presumiblemente debido a la presencia de iones metálicos que quelan el fosfato y reducen su recuperación. El factor gaussiano de pico (PGF) del pico sustituto de DCA debe estar entre 0,80 y 1,15. La recuperación de la adición de DCA debe estar entre el 90 % y el 115 %. En todas las mediciones, el PFG para DCA osciló entre 0,85 y 1,02. Las recuperaciones de DCA se situaron entre el 90 % y el 91 %. Se debe analizar dos veces un mínimo del 10 % de las muestras. Por lo tanto, la diferencia porcentual relativa (RSD) entre las réplicas de medición debe ser inferior al 10 % para concentraciones altas e inferior al 20 % para concentraciones bajas. Las desviaciones estándar

relativas (RSD) para las muestras de agua y agua enriquecida (n = 4) para los aniones principales (fluoruro, cloruro, nitrato, fosfato, sulfato y DCA) fueron inferiores al 0,5 % (Tabla 1 y Tabla 2, excepto para el fosfato en la muestra de agua mineral, <2 %). Para los oxihaluros (clorito, bromato, clorato), nitrito y bromuro, presentes en bajas concentraciones (es decir, en el rango de µg/L), las RSD se situaron entre <0,1 y 9 %. La Resolución 300.1, Partes A y B, de la EPA de EE. UU. no especifica sus requisitos mínimos. Sin embargo, incluso en matrices altamente concentradas, debe garantizarse una separación adecuada. La compatibilidad de la matriz y los altos niveles de carbono pueden generar dificultades significativas y afectar la calidad del análisis de efectos. Cuando se supera la capacidad de la columna, pueden producirse ensanchamiento de picos o cambios en el tiempo de retención. En el marco de este trabajo, se demostró la separación en diversas aguas potables y comerciales, así como en matrices artificiales con altas concentraciones de cloruro (hasta 250 mg/L), nitrato (hasta 50 mg/L), sulfato (hasta 250 mg/L) y carbonato (hasta 300 mg/L).

Tabla 1: Resultados del análisis repetido de agua (n = 4) y recuperación máxima (n = 4) para el agua del grifo de Herisau. La muestra añadida contenía las siguientes concentraciones de analitos: 10 mg/L de cloruro, nitrato y sulfato; 1 mg/L de fosfato y dicloroacetato (DCAA); 100 µg/L de fluoruro, nitrito y bromuro; y 5 µg/L de clorito, bromato y clorato. Los analitos que no se detectaron en el agua del grifo se indican 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

Tabla 2: Resultados de análisis repetidos de agua (n = 4) y recuperaciones máximas (n = 4) para una muestra de agua mineral comercial. La muestra anadida contenía las siguientes concentraciones de analitos: 10 mg/L de cloruro, nitrato y sulfato; 1 mg/L de fosfato y dicloroacetato (DCAA); 100 µg/L de fluoruro, nitrito y bromuro; y 5 µg/L de clorito, bromato y clorato. Los analitos que no se detectaron en el agua del grifo se indican 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

CONCLUSIÓN

El mayor desafío al combinar los requisitos de las Partes A y B de la norma EPA 300.1 en un solo método radica en separar y medir altas concentraciones de aniones inorgánicos (p. ej., cloruro, nitrato y sulfato en el rango de mg/L) dentro de las bajas concentraciones de subproductos de desinfección (DBP, por sus siglas en inglés) (es decir, bromato, clorito y clorato) y nitrito. Para medir con precisión estos analitos en un rango de concentración muy amplio (cinco órdenes de magnitud o más), se requiere un alto grado de linealidad del detector. En este caso, el detector de conductividad Metrohm demostró un rendimiento excelente con un rango de linealidad de 0 a 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 específica que proporcione alta resolución, especialmente para oxihaluros (es decir, DBP) y en matrices de agua altamente concentradas.

La columna de intercambio aniónico de alta capacidad Metrosep A Supp 20 - 150/4.0 ofrece una resolución muy alta, especialmente para oxihaluros. Separa todos los iones de interés, incluido el DCA, en un único método isocrático. Esto simplifica el análisis y

la configuración (Figura 1).

El método 300.1 de la EPA de EE. UU. [8] es el método estándar principal para el análisis de oxihaluros y aniones comunes en agua potable y es ampliamente aceptado a nivel mundial. El requisito de utilizar dos inyecciones, una para los aniones estándar y otra para los aniones traza, reduce drásticamente el rendimiento de las muestras en los laboratorios.

Metrohm ofrece una solución integral para combinar las dos partes del método EPA 300.1 sin pérdida de calidad, utilizando una configuración con la columna de separación Metrosep A Supp 20 - 150/4.0, seguida de la detección de conductividad tras la supresión secuencial. El procedimiento analítico también cumple con los requisitos de las partes 1 y 4 de la norma EN ISO 10304. La integración adicional de las técnicas de preparación de muestras en línea de Metrohm (MISP) (8.940.5002EN), como la ultrafiltración o la dilución en línea, proporciona beneficios adicionales a los laboratorios al aumentar la eficiencia analítica mediante la reducción del tiempo de análisis.

REFERENCIAS

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 Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Metrosep A Supp 20 - 150/4,0

La Metrosep A Supp 20 - 150/4,0 es una columna avanzada de cromatografía aniónica diseñada para proporcionar separaciones de alta calidad para aplicaciones normativas y avanzadas. Por su excelente eficacia de separación, resulta ideal para métodos que requieran una determinación precisa de aniones estándar y oxihaluros, incluidos el método US EPA 300.1, Partes A y B, y la norma ISO 10304, Partes 1 y 4. Gracias a su rendimiento fiable con diferentes tipos de muestras, ofrece a los laboratorios una sólida solución para análisis de rutina y análisis de aniones orientados a la conformidad normativa.

Con base en un duradero material portador de poliestireno/divinilbenceno, la selectividad de la Metrosep A Supp 20 - 150/4,0 se ha optimizado para la operación con eluyentes de carbonato isocráticos, lo que brinda una solución especialmente robusta y fácil de usar para los flujos de trabajo diarios de cromatografía aniónica. Con esta solución se asegura una excelente estabilidad a largo plazo y absoluta compatibilidad con métodos de CI ampliamente consolidados.

Gracias a su elevada capacidad para el intercambio aniónico, la Metrosep A Supp 20 - 150/4,0 permite operar en toda la gama de aplicaciones que suelen abordarse con columnas aniónicas de gran capacidad, incluida la determinación de oxihaluros, aniones estándar y dicloroacetato. La versión 150/4,0 es una versión más corta dentro de la serie Metrosep A Supp 20, facilita un análisis rápido y preciso en diversos tipos de muestra y es adecuada para la mayoría de las determinaciones.



Metrosep A Supp 20 Guard/4,0

La Metrosep A Supp 20 Guard/4,0 aporta una protección fiable para las columnas de separación Metrosep A Supp 20, impidiendo que los contaminantes provenientes de la muestra o del eluyente entren en la columna de separación. Al estar rellena con la misma fase estacionaria que las columnas de separación correspondientes y al estar alojada en una carcasa de PEEK químicamente estable, esta precolumna preserva el rendimiento y prolonga la vida útil de la columna de separación principal sin menoscabar la calidad cromatográfica.

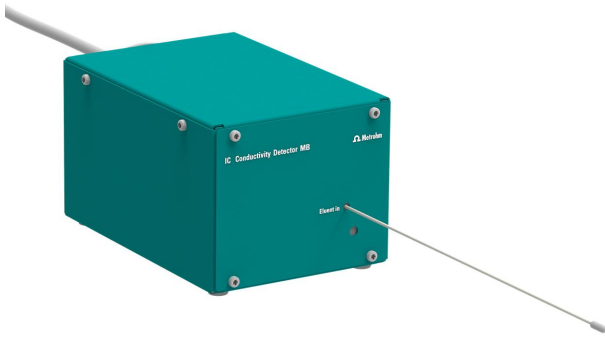


930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

El 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg es un aparato inteligente Compact IC con **horno para columnas**, **supresión secuencial** y una **bomba peristáltica** para la regeneración de supresores, así como un **desgasificador** incorporado. 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



IC Conductivity Detector MB

Detector de conductividad de alto rendimiento, inteligente y compacto para aparatos CI inteligentes. Optimizado para columnas microbore. La extraordinaria constancia de temperatura, el tratamiento completo de la señal dentro del bloque detector protegido y DSP (tratamiento digital de la señal) 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).

Ámbitos típicos de aplicación:

- Determinaciones de cationes o aniones con supresión química, supresión secuencial o sin supresión y detección de conductividad
- Optimizado para aplicaciones microbore (2 mm), ideal para técnicas de acoplamiento (IC-MS o IC-ICP/MS)

Resumen de la especificación:

- 0...15 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sin conmutación de gama
- Volumen de celda: 0,3 μL
- Electrodo de forma anular de acero fino X2CrNiMo17-12-2 (316 L), compatibles con MSA
- Presión máxima de servicio: 10,0 MPa (100 bar)
- Temperatura de la celda: 20...50 $^{\circ}\text{C}$ en pasos de 5 $^{\circ}\text{C}$
- Estabilidad térmica: 0,001 $^{\circ}\text{C}$
- Ruido de la línea de base: 0,2 nS/cm típico en la supresión secuencial
- Capilares: d. i. 0,18 mm

Compatible con MagIC Net 4.1 y versiones superiores



858 Professional Sample Processor

El 858 Professional Sample Processor procesa muestras de 500 μL a 500 mL. La transferencia de muestras se realiza por medio de la bomba peristáltica del sistema 850 Professional IC o con un 800 Dosino.