



Application Note AN-S-236

Calidad del agua potable por EPA 300.1

Combinando el método EPA 300.1 partes A y B en una sola ejecución de IC

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.

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. Las normas de referencia certificada 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 μ L. 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 CO_2 supresión, reduce la conductividad de fondo y, por lo tanto, mejora la relación señal-ruido. Las conductividades de fondo típicas por debajo de 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se alcanzan eliminando completamente el CO_2 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].

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



Figura 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 $\geq 0,05 \text{ mg/L}$), cloruro, fluoruro, nitrato, ortofosfato y sulfato (rango de trabajo $\geq 0,1 \text{ mg/L}$) y **EN ISO 10304-4**: clorato (rango de trabajo $\geq 0,03 \text{ mg/L}$), cloruro (rango de trabajo $\geq 0,1 \text{ mg/L}$) y clorito (rango de trabajo $\geq 0,05 \text{ mg/L}$). Con la excelente separación lograda usando la columna **Metrosep A Suplemento 7**, 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.

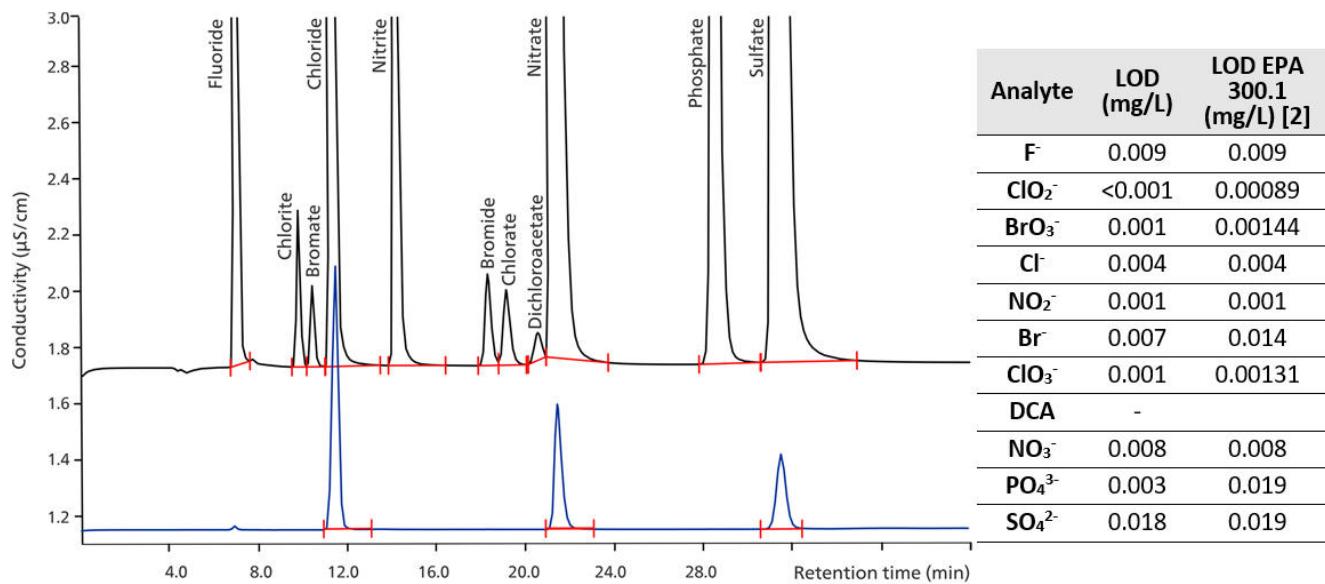


Figure 2. Cromatogramas para una muestra de agua del grifo (Herisau, Suiza, azul; consulte las concentraciones promedio en la Tabla 1) y un estándar (negro) que contiene los analitos relevantes con altas concentraciones de aniones principales para EPA 300.1 (fluoruro 2,0 mg/L, cloruro 10,0 mg/L, nitrito 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 \pm SD) [mg/L]	DSR [%]	Spike conc. [mg/L]	Recuperación %
Fluoruro	$0,064 \pm 0,002$	2,5	-	-
Clorito*	$0,004 \pm <0,001$	8,3	0,005	82
Bromato*	$0,006 \pm <0,001$	5	0,005	113
Cloruro	$12,5 \pm 0,1$	1,0	-	-
Nitrito	nd	-	-	-
Bromuro	$0,008 \pm <0,001$	1,6	-	-
Clorato*	$0,006 \pm <0,001$	1,9	0,005	120
Nitrato	$7,9 \pm 0,1$	1,5	-	-
Sulfato	$3,9 \pm 0,06$	1,5	-	-
Fosfato	nd	-	-	-

El mayor desafío que implica combinar los requisitos de **EPA 300.1 partes A y B** dentro de una **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).

Las columnas **Metrosep A Suplemento 7** muestran 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**).

El 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. 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 México
Calle. Xicoténcatl #181, Col.
Del Carmen, Alcaldía
Coyoacán.
04100. Ciudad de México
México

info@metrohm.mx

CONFIGURATION

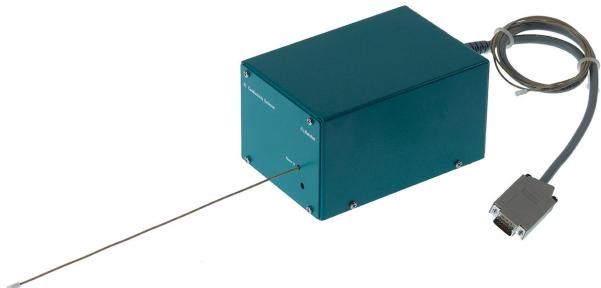


940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP

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 μm 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 μL a 500 mL. La transferencia de muestras se realiza por medio de la bomba peristáltica de dos canales bidireccional integrada o con un 800 Dosino.