



Application Note AN-S-236

Qualità dell'acqua potabile secondo EPA 300.1

Combinando il metodo EPA 300.1 parti A e B in una singola esecuzione IC

RIASSUNTO

L'acqua potabile pulita è definita come un diritto umano dall'Organizzazione mondiale della Sanità [1]. Sono necessarie politiche, standard e solidi metodi analitici per salvaguardare la qualità dell'acqua e, di conseguenza, la salute pubblica. In Europa, la direttiva sull'acqua potabile dell'UE regola la qualità dell'acqua, mentre il Safe Drinking Water Act (SDWA) è responsabile negli Stati Uniti. L'SDWA ha autorizzato l'EPA statunitense a sviluppare standard minimi per l'acqua potabile e i rispettivi metodi analitici standardizzati. Dagli anni '80, il metodo EPA 300.0 ha delineato i requisiti analitici per la determinazione dei principali anioni inorganici (parte A) e dei sottoprodotti di disinfezione inorganica dannosi (DBP) nella parte B [2–5], corrispondenti in gran parte rispettivamente alla EN ISO 10304-1 e 10304-4. I DBP

inorganici come il clorito e il clorato si formano principalmente tramite processi di clorazione, mentre il bromato viene creato attraverso l'ozonizzazione del bromuro naturalmente presente [2, 5–7]. Quando sono stati rivisti i livelli massimi di contaminanti (MCL) dei DBP, lo è stato anche il metodo EPA [5, 6]. Per raggiungere i limiti di rilevamento del metodo (MDL), sono necessari volumi di iniezione diversi per le parti A e B a causa delle differenze di concentrazione relative [8]. La cromatografia ionica con rilevamento della conducibilità soppressa utilizzando la colonna altamente selettiva Metrosep A Supp 7 soddisfa questi requisiti in un'analisi a corsa singola, aumentando l'efficienza del laboratorio e risparmiando denaro mantenendo elevata la qualità analitica.

I campioni di acqua potabile e di rubinetto provenienti da siti a Herisau, in Svizzera, sono stati analizzati secondo i requisiti del metodo US EPA 300.1 [8]. Inoltre, per la quantificazione e il controllo di qualità sono stati iniettati standard e campioni addizionati che mostravano l'intera gamma di analiti (cioè fluoruro, clorito, bromato, cloruro, nitrito, bromuro, clorato, dicloroacetato (DCA), nitrato, fosfato e solfato). Il **Riferimento certificato standard** di Merck è stato usato per lo standard e per le punte. Tutte le soluzioni, ovvero campioni e standard, sono state filtrate automaticamente applicando l'ultrafiltrazione in linea Metrohm (8.000.5341). Nel Metodo EPA 300.1 le parti A e B sono combinate in un unico metodo e utilizzano un

volume di iniezione comune di 20 L. Gli anioni, incluso il surrogato dicloroacetato (DCA), sono stati separati su un Metrosep A Supp 7 - 250/4,0 usando un eluente di carbonato.

Il DCA è la forma acetato del DCAA (acido dicloroacetico) e può essere presente nelle acque potabili trattate, ma anche nelle acque sotterranee o nelle piscine come prodotto di reazione da materiale organico durante il processo di clorazione [3, 8]. La linea guida provvisoria dell'OMS per DCA nell'acqua potabile è 0,05 mg/L perché presenta potenziali rischi per la salute [1]. Pertanto, deve essere separato dagli altri ioni per garantire un'adeguata risoluzione e quantificazione.

Il rilevamento del segnale per l'analisi è stato eseguito con un **rilevatore di conducibilità** dopo **soppressione sequenziale** e quantificato utilizzando il software MagIC Net.

Soppressione sequenziale, ovvero la combinazione di sostanze chimiche e CO₂, riduce la conducibilità di fondo e quindi migliora il rapporto segnale-rumore. Le tipiche conducibilità di fondo inferiori a 1 S/cm vengono raggiunte rimuovendo completamente la CO₂ e l'acido carbonico dall'eluente. Pertanto, l'analisi di concentrazioni molto basse è consentita e sono soddisfatti i requisiti dell'EPA statunitense in merito alla deriva e al rumore di base (<5 nS al minuto rispetto alla conducibilità di fondo) [8].

Le acque di rubinetto analizzate contenevano alte concentrazioni (vale a dire, range di mg/l) di cloruro (13 mg/l), solfato (4 mg/l) e nitrato (8 mg/l) (Tabella 1 e figura 2). Bromuro e fluoruro sono stati rilevati in concentrazioni minori (<0,06 mg/L), mentre non è stato possibile rilevare i sottoprodotti tossici della disinfezione clorato, bromato e clorito, nonché nitrito. Le risoluzioni di picco di >1,5 rivelano che gli anioni sono separati dalla linea di base (esempio mostrato in figura 2).

Il DCA surrogato non è stato rilevato in nessuna delle acque di rubinetto ma potrebbe essere separato dal nitrato predominante (30 mg/L) nello standard misto con una risoluzione di 1,2 (figura 2).

Le deviazioni standard relative (RSD) per analisi ripetute dell'acqua di rubinetto inferiori al 2,5% (Tabella 1, con eccezioni per clorito e bromato) e recuperi di spike dell'82–120% rientrano nei criteri di qualità comuni ed evidenziano la **ripetibilità**, la **precisione**, e l'**efficacia** del metodo. I limiti di rilevamento determinati (LOD) (secondo DIN 62645)



Figure 1. Strumentazione Metrohm IC compatta e di facile utilizzo per quantificare gli ossialogenuri oltre agli anioni standard nell'acqua potabile.

soddisfano i requisiti EPA (figura 2) [8].

A parte l'applicabilità alle acque potabili superficiali, sotterranee e finite come specificato nel **Metodo EPA 300.1** [8], la configurazione presentata è stata approvata per una varietà di acque diverse, tra cui acqua in bottiglia, acqua minerale e acqua di piscina. La procedura analitica è adatta anche per **EN ISO 10304-1**: bromuro e nitrato (intervallo di lavoro $\geq 0,05$ mg/L), cloruro, fluoruro, nitrato, ortofosfato e solfato (intervallo di lavoro $\geq 0,1$ mg/L) e **EN ISO 10304-4**: clorato (intervallo di lavoro $\geq 0,03$ mg/L), cloruro (intervallo di lavoro $\geq 0,1$ mg/L) e clorito (intervallo di lavoro $\geq 0,05$ mg/L). Con l'ottima separazione ottenuta utilizzando la colonna **Metrosep A Supp 7**, sono soddisfatti tutti i requisiti per eventuali interferenze anioniche menzionati in queste norme. A differenza dell'EPA, l'ISO consente l'uso del rilevamento UV/VIS (bromuro, nitrato, nitrito, clorito) o del rilevamento amperometrico (clorito) per ottenere una sensibilità maggiore, se necessario. DCA non è coperto da ISO 10304-1 o 4.

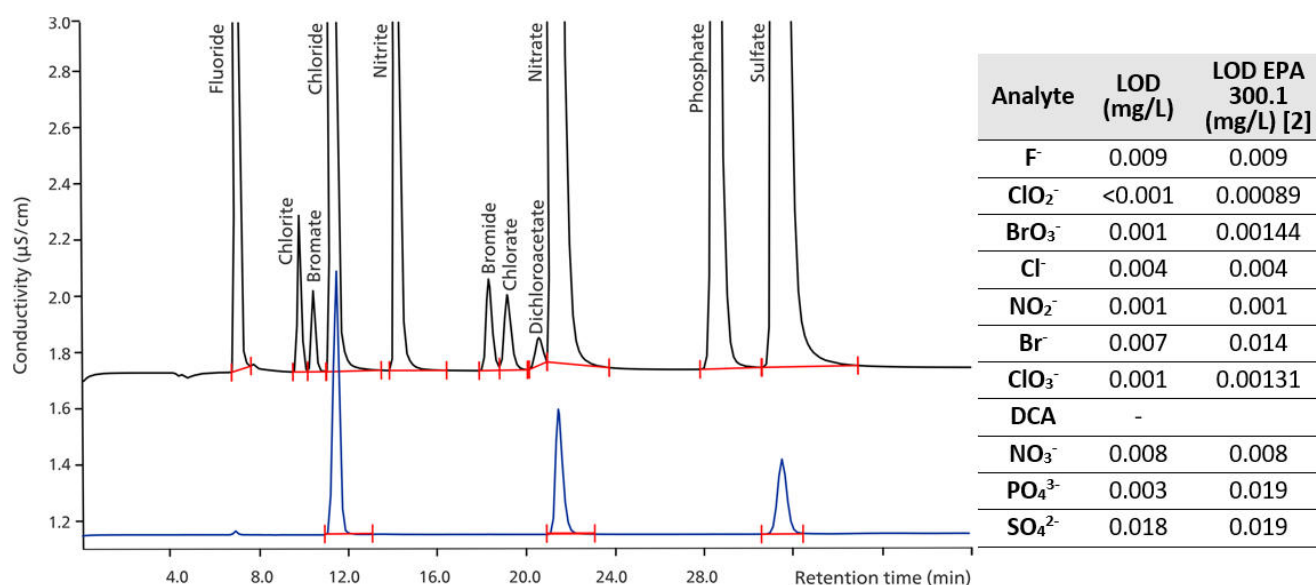


Figure 2. Cromatogrammi per un campione di acqua di rubinetto (Herisau, Svizzera, blu, vedere la tabella 1 per le concentrazioni medie) e uno standard (nero) contenente gli analiti rilevanti con alte concentrazioni di anioni principali per EPA 300.1 (fluoruro 2,0 mg/L, cloruro 10,0 mg/L, nitrito 5,0 mg/L, nitrato 30,0 mg/L, fosfato 15,0 mg/L e solfato 40 mg/L) oltre a basse concentrazioni per sottoprodotti di disinfezione e bromuro (clorito 1,0 mg/L, bromato 1,0 mg/L, bromuro 1,0 mg/L, clorato 1,0 mg/L e dicloroacetato 1,0 mg/L). Gli anioni sono stati separati su una colonna Metrosep A Supp 7 - 250/4,0 (eluente: 3,6 mmol/L di carbonato di sodio, portata 0,8 mL/min, temperatura della colonna 45 °C, volume del campione 20 µL). Il segnale di conducibilità è stato registrato dopo la soppressione sequenziale. I limiti di rilevamento (LOD, a destra) determinati dalla DIN 62645 sono in linea con i requisiti EPA [8].

Tabella 1. Risultati per analisi ripetute dell'acqua di rubinetto (n = 6) con picchi di 5 µg/L (indicati da *) degli ossalogenuri clorito, bromato e clorato, che non erano contenuti nell'acqua del rubinetto non addizionata. Gli analiti che non sono stati rilevati nell'acqua del rubinetto sono indicati con «nd».

Acqua del rubinetto n = 5	Risultato (media ± DS) [mg/L]	RSD [%]	Spike conc. [mg/l]	Recupero %
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	nd	-	-	-
Bromuro	0,008 ± <0,001	1,6	-	-
Clorato *	0,006 ± <0,001	1,9	0,005	120
Nitrato	7,9 ± 0,1	1,5	-	-
Solfato	3,9 ± 0,06	1,5	-	-
Fosfati	nd	-	-	-

La più grande sfida riguardava la combinazione dei requisiti di **EPA 300.1 parti A e B** all'interno di un **metodo unico** che consisteva nel separare e misurare alte concentrazioni di anioni inorganici (ad es. cloruro, nitrato e solfato nell'intervallo mg/l) oltre a concentrazioni più basse di DBP (ad es. bromato, clorito e clorato) e nitrito. Per misurare accuratamente tali analiti su un intervallo di concentrazione molto ampio (cinque ordini di grandezza o più), **è richiesta un'elevata linearità del rivelatore**. Qui, il rivelatore di conducibilità Metrohm ha mostrato prestazioni eccellenti con un intervallo di linearità di 0–15.000 S/cm. Inoltre, la separazione degli analiti elencati nel metodo EPA 300.1 parti A e B richiede a **colonna analitica dedicata** che mostra un'alta risoluzione, specialmente per gli ossialogenuri (cioè i DPB). La colonna **Metrosep A Supp 7** mostra una risoluzione molto alta, specialmente per gli ossialogenuri. Separa tutti gli ioni di interesse compreso il dicloroacetato in un metodo isocratico. Ciò mantiene l'analisi semplice e l'impostazione semplice (**Figura 1**).

Il Metodo US EPA 300.1 **[8]** è il principale metodo standard per l'analisi di ossialogenuri e anioni comuni nell'acqua potabile con accettazione globale. La necessità di utilizzare due iniezioni, una per gli anioni standard e una seconda per gli anioni in traccia, riduce drasticamente la portata del campione per i laboratori.

Metrohm offre un modo molto completo per combinare le due parti di EPA 300.1 **senza perdite di qualità** utilizzando una configurazione con la colonna di separazione Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 in combinazione con il rilevamento della conducibilità dopo la soppressione sequenziale. Anche la procedura analitica è in linea con i requisiti di **EN ISO 10304 parti 1 e 4** e può essere modificata utilizzando il rilevamento UV/VIS per una maggiore sensibilità. Ulteriore integrazione delle tecniche Metrohm Inline Sample Preparation (MISP) (8.940.5004) come l'ultrafiltrazione o la diluizione in linea offre ulteriori vantaggi ai laboratori aumentando l'efficienza analitica attraverso la riduzione dei tempi di analisi.

RIFERIMENTI

1. Organizzazione mondiale della Sanità. *Linee guida per la qualità dell'acqua potabile: prima aggiunta alla terza edizione, volume 1: raccomandazioni*; Ginevra: OMS, 2006.
2. Boorman, G. UN. Sottoprodotti della disinfezione dell'acqua potabile: revisione e approccio alla valutazione della tossicità. *Ambiente. Prospettiva della salute*. **1999**, 107 (suppl 1), 207–217.
3. 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. Ambiente. ris. Pubblico. Salute* **2020**, 17 (6), 2149.
4. *Alcuni disinfettanti e contaminanti per l'acqua potabile, comprese le monografie IARC sull'arsenico sulla valutazione dei rischi cancerogeni per l'uomo, volume 84*; Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro, ed.; monografie IARC sulla valutazione dei rischi cancerogeni per l'uomo; IARC: Lione, 2004.
5. Jackson, p. e. Cromatografia ionica nell'analisi ambientale. Nel *Enciclopedia della chimica analitica*; Meyer, R. A., ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, Regno Unito, 2000; p a0835.
6. Regolamenti nazionali dell'acqua potabile primaria dell'EPA: disinfettanti e sottoprodotti della disinfezione. *Alimentato. Registrati*. **1998**, 63 (241), 69389–69476.
7. Cantante, p. C. Controllo dei sottoprodotti di disinfezione nell'acqua potabile. *J. Ambiente. Ing.* **1994**, 120 (4), 727–744.
8. Metodo EPA 300.1 - Determinazione degli anioni inorganici nell'acqua potabile mediante cromatografia ionica. Nel *Metodi per la determinazione dei composti organici e inorganici nell'acqua potabile*; Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti: USA, 2000; p 300.1-1–300.1-42.

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE

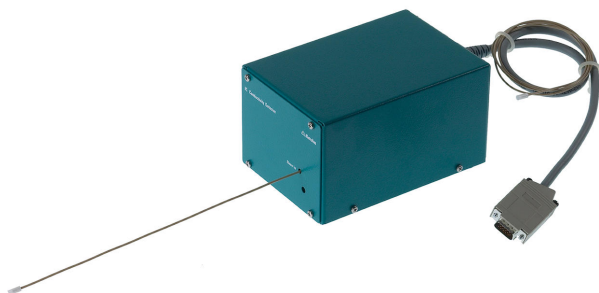


940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP

Il 940 Professional IC Vario ONE/SeS/PP è l'intelligente strumento IC con **soppressione sequenziale** e **pompa peristaltica** per la rigenerazione del soppressore. Lo strumento può essere impiegato con qualsiasi metodo di separazione e di rilevamento.

Campi d'impiego tipici:

- Determinazione di anioni o cationi con soppressione sequenziale e rilevamento della conduttività
- Analisi delle tracce per anioni o cationi
- Monitoraggio in linea per anioni o cationi



IC Conductivity Detector

Rilevatore della conducibilità ad alte prestazioni compatto e intelligente per gli strumenti IC intelligenti. Eccellente stabilità di temperatura, la completa elaborazione del segnale all'interno del blocco del rivelatore protetto e DSP – Digital Signal Processing – di ultima generazione garantiscono la massima precisione della misura. Grazie al range dinamico di lavoro non sono necessari cambiamenti (anche non automatici) del range di misura.



Metrosep A Supp 7 - 250/4,0

I prodotti di disinfezione nel trattamento delle acque sono sospettati di essere non solo un rischio per la salute, ma anche cancerogeni. Per questo motivo gli ossialogenuri, sono diventati oggetto di molte ricerche e metodi standard (ad esempio, l'EPA 300.1 Parte B, EPA 317.0, EPA 326.0). Si tratta soprattutto del bromato che è generato dal bromuro durante il trattamento di ozonizzazione dell'acqua potabile. La Metrosep A Supp 7 - 250/4,0 rappresenta una colonna di separazione ad alta prestazione per la determinazione simultanea degli anioni standard, degli ossialogenuri e dell'acido dicloroacetico. Con questa colonna questi ioni possono essere determinati con precisione e affidabilità anche nella parte più bassa del range dei g/L. L'eccezionale sensibilità di rilevamento si ottiene utilizzando polimeri di polivinilalcole da 5 m; ciò permette di ottenere un numero di piatti molto elevato e di conseguenza eccellenti caratteristiche di separazione e di rivelazione. Inoltre la separazione può essere adattata alle esigenze applicative, modificando la temperatura.



858 Professional Sample Processor – Pump

L'858 Professional Sample Processor – Pump per il trattamento di campioni con volumi compresi tra 500 L e 500 mL. Il trasferimento del campione avviene attraverso la pompa peristaltica bidirezionale a doppio canale integrata o tramite un 800 Dosino.