

DETERMINAZIONE DEL BROMATO. METODO PER CROMATOGRAFIA IONICA

0. Generalità e definizioni

La presenza del bromato nell'ambiente idrico è stata attribuita, quasi esclusivamente, ai processi di neoformazione innescati dai trattamenti di disinfezione con ozono di acque contenenti lo ione bromuro.

Il bromato ha recentemente acquisito una notevole importanza, dal punto di vista igienico sanitario, a causa della sua potenziale cancerogenicità – mutagenicità.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica consente la determinazione dello ione bromato in acque potabili e superficiali a concentrazioni molto basse, a livello di ppb. In particolare il presente metodo può essere applicato nel campo di concentrazione compreso tra 1 µg/L e 50 µg/L. Il decreto 31 fissa il valore parametrico per lo ione bromato a 10 µg/l (25 µg/L fino al 25.12.2008) con un limite di rilevazione pari al 25 % di tale valore. Il metodo proposto utilizza la cromatografia ionica con la preconcentrazione del campione, che permette di migliorare il limite di rilevabilità per lo ione bromato.

2. Principio del metodo

Il metodo è basato sulla preconcentrazione, la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa del bromato.

Il campione da analizzare, opportunamente prelevato, conservato e pretrattato (4), viene iniettato in un loop da 4 mL e preconcentrato in una colonna a scambio ionico di grande capacità. Successivamente viene fatto fluire l'eluente attraverso le colonne di preconcentrazione e di separazione permettendo l'eluizione del bromato e degli anioni inizialmente preconcentrati. Dopo il passaggio attraverso il dispositivo di soppressione (5.2.6), il bromato viene rivelato mediante un rivelatore conduttimetrico.

La concentrazione del bromato viene determinata per confronto con la curva di taratura ottenuta nelle stesse condizioni sperimentali adottate per l'analisi dei campioni.

3. Interferenze e cause di errori

Gli anioni fluoruro, cloruro, bicarbonato e gli acidi organici hanno tempi di ritenzione simili a quello del bromato e possono dare interferenze.

Le notevoli differenze di concentrazione tra il bromato e questi anioni potenzialmente interferenti possono dar luogo ad una scarsa risoluzione e di conseguenza rendere inaffidabile il dato quantitativo.

La modifica delle condizioni cromatografiche permette di risolvere queste cause di interferenza.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

I campioni devono essere raccolti in recipienti di vetro o plastica e trattati con 1 mL della soluzione EDA (6.8) per litro di campione.

Versione on-line su sito www.iss.it

I campioni, dopo il prelievo, devono essere conservati alla temperatura di 4 °C ed analizzati entro 30 giorni.

5. Apparecchiatura

5.1. Normale attrezzatura di laboratorio

Tutta la vetreria ed i contenitori, ad esclusione di quelli monouso, dovranno essere preventivamente trattati allo scopo di rimuovere eventuali tracce dell'analita e dei possibili interferenti. Al fine di evitare operazioni di pulizia che possono risultare non completamente efficienti, si sconsiglia l'uso di attrezzatura precedentemente impiegata per il trattamento e la conservazione di matrici particolarmente complesse (acque reflue, fanghi, suoli, alimenti, ecc.).

Il materiale che viene utilizzato per la prima volta deve essere preventivamente sgrassato con tensioattivo, abbondantemente risciacquato con acqua di rubinetto, risciacquato con acqua (6.1.1.) e infine con acqua (6.1.2.).

5.2. Cromatografo ionico

Il sistema cromatografico è costituito dai seguenti componenti principali:

5.2.1. Sistema di pompaggio

Deve essere provvisto di un dispositivo per lo smorzamento delle pulsazioni (dumper) e di un eventuale sistema di degasaggio dell'eluente.

5.2.2. Sistema di introduzione del campione

Deve comprendere i seguenti componenti.

- Sistema di preconcentrazione del campione costituito da una colonna di preconcentrazione ausiliaria, da una pompa e da una valvola di commutazione. La colonna di preconcentrazione è costituita da una resina a scambio anionico del tipo descritto in 5.2.4, preferibilmente con una capacità di carico maggiore.

- Precolonna riempita con fase stazionaria dello stesso tipo di quello presente nella colonna cromatografica (5.2.5.). Il suo impiego consente di salvaguardare la colonna cromatografica (5.2.5.) da possibili adsorbimenti irreversibili di sostanze contenute nel campione.

- Colonna cromatografica contenente una resina a scambio anionico. La colonna deve garantire la separazione dell'analita con una risoluzione R non inferiore a 1,3, ottenuta applicando la seguente formula ai dati ottenuti iniettando una miscela contenente 10 µg/L di bromato e dei principali interferenti (3):

$$R = \frac{(t_{r2} - t_{r1})}{(W_2 + W_1)}$$

in cui:

- tr₁ = tempo di ritenzione del primo picco (in min);
- tr₂ = tempo di ritenzione del secondo picco (in min);
- w₁ = larghezza a metà altezza del primo picco (in min);
- w₂ = larghezza a metà altezza del secondo picco (in min);

- Dispositivo per la soppressione della conducibilità elettrica dell'eluente. Si consiglia l'impiego di un soppressore di tipo chimico o elettrolitico in quanto garantisce migliori prestazioni analitiche.

- Rivelatore conduttimetrico.

- Sistema di elaborazione dei dati.

6. Reagenti

Tutti i reagenti dovranno essere di tipo “puro” per analisi.

6.1. Acqua

Per il risciacquo preliminare della vetreria potrà essere usata acqua ottenuta dalla deionizzazione o dalla distillazione di quella potabile.

Per la preparazione dei reagenti e delle soluzioni di riferimento nonché per il risciacquo finale della vetreria dovrà essere usata acqua ultrapura esente da tracce di analiti e interferenti.

6.2. Soluzione eluente

La scelta della soluzione eluente dipende dalle caratteristiche della colonna cromatografica (5.2.5), dalla concentrazione dell'analita, dalla presenza di eventuali interferenti e, in generale, dalle prestazioni cromatografiche desiderate. A titolo esemplificativo si consiglia l'impiego di una soluzione eluente costituita da sodio tetraborato decaidrato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 50 mM, nel caso in cui venga utilizzata una colonna cromatografica contenente una resina a scambio anionico pellicolare stirene-divinilbenzene a bassa capacità di carico e non siano stati riscontrati i problemi descritti in (3).

6.3. Soluzione per la rigenerazione del soppressore

Scegliere la soluzione rigenerante più appropriata in funzione delle caratteristiche del soppressore.

6.4. Soluzione primaria di riferimento di potassio bromato 1,00 g/L

Può essere utilizzata :

soluzione reperibile in commercio da usare tal quale o previa diluizione;

soluzione ottenuta pesando 1,3057 g del sale di potassio bromato precedentemente essiccato per 30 minuti in stufa a 105 °C fino a peso costante. Solubilizzare il sale con acqua (6.1.2.) al volume finale di 1 litro. La soluzione primaria di riferimento deve essere conservata in recipienti di materiale plastico o vetro.

Verificare periodicamente la loro stabilità.

AVVERTENZA: il bromato di potassio è un potenziale cancerogeno, osservare particolare cura durante il suo utilizzo. Evitare il contatto con pelle ed occhi e l'inalazione dei vapori. Si raccomanda all'operatore di osservare le indicazioni riportate sulla procedura di utilizzo delle sostanze cancerogene.

6.5. Soluzione secondaria di riferimento

In relazione alla concentrazione prevista nel campione da analizzare, diluire opportunamente con acqua (6.1.2.) la soluzione primaria di riferimento (6.4.).

6.6. Soluzione di magnesio cloruro 0,5 M

Sciogliere 4,8 g di magnesio cloruro in acqua (6.1.2.) e diluire in matraccio da 100 mL.

6.7. Soluzione di sodio carbonato 0,17 M

Sciogliere 1,8 g di sodio carbonato in acqua (6.1.2.) e diluire in matraccio da 100 mL.

6.8. Soluzione di etilendiammina 4,5 g/L

Diluire 5 mL di etilendiammina (99%) con acqua (6.1.2.) in matraccio da 100 mL.

7. Procedura di misura

7.1. Operazioni preliminari

Attivare l'apparecchiatura e predisporla al funzionamento seguendo anche le indicazioni fornite dai relativi manuali. In particolare impostare le condizioni cromatografiche prescelte, scegliere un fondo scala compatibile con la concentrazione del bromato e lasciare che lo strumento raggiunga l'equilibrio. Azzerare la risposta del rivelatore quando il segnale non presenta fluttuazioni significative (assenza di "picchi fantasma" e di deriva).

7.2. Pretrattamento del campione

I campioni da analizzare vengono trattati preliminarmente al fine di ridurre la concentrazione degli anioni più comuni (solfati, cloruri e carbonati), consentendo la introduzione, attraverso il loop di iniezione, di un notevole volume di campione (4 ml) senza alterare le prestazioni cromatografiche. Il trattamento viene condotto utilizzando delle resine a scambio cationico ad alta capacità in forma H⁺ Ag⁺ e Ba⁺⁺ che consentono la rimozione, nell'ordine, dei carbonati, cloruri e solfati. In commercio sono reperibili delle cartucce pronte all'uso, si raccomanda di seguire le istruzioni del produttore per le modalità di attivazione delle stesse, la preparazione e il trattamento del campione.

7.3. Identificazione del picco cromatografico

Preparare una soluzione di bromato diluendo opportunamente la soluzione primaria di riferimento (6.4), iniettare la soluzione e registrare il tempo di ritenzione.

7.4. Taratura

Preparare la curva di taratura all'inizio di ogni ciclo analitico utilizzando soluzioni di lavoro in numero sufficiente a garantire una corretta interpolazione delle concentrazioni misurate.

Date le caratteristiche dinamiche della tecnica strumentale utilizzata si rende necessario verificare, ad intervalli regolari, la validità della curva di taratura costruita inizialmente. Per la preparazione delle soluzioni di lavoro, diluire opportunamente la soluzione primaria (6.4.) e/o quella secondaria (6.5.). Si consiglia il prelievo di volumi di soluzione compresi fra 100 e 1000 µL. Iniettare le soluzioni di lavoro ed integrare i picchi cromatografici. Costruire la curva di taratura ponendo in ordinata l'area del picco ed in ascissa la corrispondente concentrazione espressa in µg/L.

7.5. Determinazione

Analizzare tutti i campioni nelle stesse condizioni sperimentali utilizzate durante la preparazione della curva di taratura. Il procedimento analitico che si instaura automaticamente per mezzo del software di gestione della strumentazione è schematizzabile in tre fasi:

1a fase): mentre il campione viene iniettato nel loop, la pompa (5.2.1) spinge l'eluente attraverso la colonna cromatografica (5.2.5)

2a fase): la pompa ausiliaria (5.2.3), per mezzo di acqua (6.1.2), trasferisce il campione dal loop di iniezione alla colonna di preconcentrazione (5.2.3)

3a fase): la commutazione automatica della valvola ausiliaria (5.2.3) devia il flusso dell'eluente attraverso la colonna di preconcentrazione, avviando così il processo di separazione cromatografica.

Identificare il picco cromatografico del bromato per confronto con il tempo di ritenzione registrato applicando la procedura descritta in (7.3).

Versione on-line su sito www.iss.it

Se la risposta ottenuta per il campione cade al di fuori dell' intervallo individuato dalla curva di taratura, diluire la soluzione in esame e ripetere l'analisi strumentale.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

8.1. Calcolo della concentrazione

Dal valore dell'area del picco cromatografico calcolare la concentrazione del bromato nel campione, utilizzando la corrispondente curva di taratura.

8.2. Espressione dei risultati

Esprimere la concentrazione del bromato nel campione utilizzando unità di misura in accordo con la normativa vigente.

9. Prestazioni del metodo

Le prestazioni del metodo proposto (accuratezza, precisione e limite di rilevabilità) saranno stabilite al termine di prove di intercalibrazione.

Appendice

Un metodo di analisi cromatografica per la determinazione dello ione Bromato senza preconcentrazione ma per introduzione diretta di grossi volumi di campione (100- 200 µl) è stato sperimentato.

Il metodo prevede alcune ottimizzazioni:

Riduzione del rumore strumentale utilizzando moderni soppressori a micromembrana a bassissimo volume morto.

Utilizzo di moderne colonne a scambio anionico ad alta capacità narrow bore (2 mm) .

Modifica del pH dell'eluente per lo spostamento dell'interferente carbonato.

I risultati ottenuti mostrano valori dei parametri caratteristici di prestazione in buon accordo con quelli indicati nel DL 31/2001.

BIBLIOGRAFIA

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WPCF. 20th Ed. Washington, D.C., 1998.

EPA metodo 300.1 , 1997 The determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography.

UNICHIM Metodo 876. Acque destinate al consumo umano. Determinazione degli anioni fluoruri, bromuri, nitrati, nitriti, solfati ed o-fosfati nelle acque usando la cromatografia ionica, 1991.

DIONEX Application Note 101 "Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography".