

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque  
**Metodi analitici**  
**per le acque**  
notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 12 - N. 1

Gennaio-Marzo 1992

- Determinazione di alcune specie anioniche in cromatografia ionica. (S. Valsecchi, G. Tartari).
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»
  
- *Determination of anions by ion chromatography.* (S. Valsecchi, G. Tartari)
- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index

La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:

C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

182M-0885-1450

Gennaio-Marzo 1982

Anno 12 - N. 1

*Con questo Notiziario trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammmodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nel settore dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro. Le metodologie che vengono proposte per la determinazione di inquinanti non potranno, in ogni caso, essere considerati ufficiali finché non verranno recepite nel Manuale IRSA «Metodi Analitici per le acque».*

#### NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.

2. *I testi* dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.

3. *Il materiale illustrativo* deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.

4. *La Bibliografia* sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro.

La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro. Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

**DETERMINAZIONE DI ALCUNE SPECIE ANIONICHE IN CROMATOGRAFIA IONICA**

S. Valsecchi, G. Tartari

Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR Brugherio

**Riassunto**

Viene presentato un metodo in cromatografia ionica e rivelazione in conducibilità soppressa per la determinazione di cloruri, nitriti, bromuri, clorati, nitrati, fosfati, solfiti, solfati e ossalati nelle acque. Per ciascuna specie sono state valutate la linearità, la sensibilità, la ripetibilità e i limiti di rilevabilità.

**Summary**

*This method covers the sequential determination of chloride, nitrite, bromide, chlorate, nitrate, orthophosphate, sulfite, sulfate and oxalate ions in water by ion chromatography with eluent suppression and conductometric detection. Linearity, sensitivity, repeatability and detection limits were evaluated for each analyte.*

**1. INTRODUZIONE**

La misura delle concentrazioni dei principali macrocostituenti anionici inorganici (cloruri, solfati, nitrati) nelle matrici acquatiche ha costituito per lungo tempo un problema analitico notevole. Le maggiori difficoltà si incontravano nella misura di concentrazioni di cloruri e solfati inferiori a 5 e 10 mgL<sup>-1</sup>, rispettivamente, mentre per i nitrati le metodologie in assorbimento molecolare hanno sempre consentito il raggiungimento di limiti di rilevabilità (circa 100 µgNL<sup>-1</sup>) adeguati alle necessità richieste nelle indagini ambientali [9,15].

L'introduzione della cromatografia ionica alla metà degli anni settanta [13], ha permesso di disporre di una tecnica d'analisi in grado di raggiungere, per molte specie anioniche, limiti di rilevabilità compresi tra poche unità ed alcune decine di microgrammi per litro, unitamente ad una precisione ed accuratezza di poche unità percentuali.

Essendo per propria natura una tecnica di rilevamento pluricomponente, la cromatografia ionica ha inoltre favorito la determinazione più frequente anche di specie poco considerate nelle misure di routine, sia per le difficoltà di disporre di tecniche d'analisi adeguate, che per problemi di organizzazione e di costi delle operazioni di laboratorio.

Sulla base delle considerazioni precedenti viene qui presentata una valutazione della affidabilità analitica della misura di alcuni tra gli anioni più comuni rilevabili in cromatografia ionica, basata su una sperimentazione di laboratorio orientata alle specie di rilevante interesse nella definizione della qualità delle acque naturali, nel controllo delle concentrazioni limite di legge per le acque reflue, nonché nella valutazione della potabilità delle acque destinate al consumo umano. A tal scopo sono stati considerati gli

anioni: cloruro, nitrito, bromuro, clorato, nitrato, fosfato, solfito, solfato ed ossalato, per i quali diversi Enti nazionali hanno già stabilito le relative procedure analitiche ufficiali [2, 4, 10, 11, 12], valutandone: la linearità, la sensibilità, i limiti di rilevabilità e la precisione. Nella valutazione del segnale di risposta degli anioni sono state inoltre considerate alcune delle possibili specie interferenti.

La procedura indicata vuole essere un contributo pratico per la rilevazione di queste specie nella comune routine di laboratorio.

## 2. PRINCIPIO DEL METODO

Per la determinazione degli anioni contenuti nei campioni viene utilizzata una tecnica di cromatografia liquida a scambio ionico con rivelazione in conducibilità soppressa chimicamente [13]. Questa tecnica di cromatografia ionica (C.I.) prevede, in fase di separazione, l'utilizzo di una colonna scambiatrice anionica a base polistirene-divinilbenzene agglomerato, con lattice di scambio anionico a base di poliacrilato funzionalizzato con gruppi ammonici quaternari. Gli analiti separati per scambio ionico passano, dopo la fase di separazione in colonna, attraverso un dispositivo di derivazione chimica post-colonna costituito da una membrana scambiatrice cationica, posta prima del rivelatore conduttometrico [14]. L'utilizzo di questo dispositivo consente: l'abbassamento della conducibilità di fondo dell'eluente, per formazione dell'acido debole coniugato, e l'esaltazione del segnale dell'analita, dovuta alla somma della conducibilità specifica dell'idrogenione con quella dell'analita.

Il riconoscimento degli analiti viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione dei picchi degli standard. Per ogni analita viene calcolata una retta di calibrazione, ponendo l'area o l'altezza del picco in funzione della concentrazione dello standard.

La concentrazione viene determinata confrontando l'area o l'altezza del picco, riconosciuto nell'analisi qualitativa, con la curva di calibrazione corrispondente all'anione.

## 3. REATTIVI

- Acqua ad alto grado di purezza (resistenza maggiore di 18 Mohm) filtrata su 0,45  $\mu\text{m}$ , tipo Millipore HA(PW) (Bedford, Ma. USA), indicata in seguito con "acqua".
- Sodio carbonato anidro, grado reagente.
- Sodio idrogeno carbonato, grado reagente.
- Acido solforico (96%), grado reagente.
- Sodio cloruro, grado analitico.
- Sodio nitrito, grado analitico.
- Potassio bromuro, grado analitico.
- Potassio clorato, grado analitico.
- Sodio nitrato, grado analitico.
- Potassio diidrogeno fosfato, grado analitico.
- Acido ossalico biidrato, grado analitico.
- Sodio formaldeide bisolfite (95%), Aldrich 870-72-4 o equivalente.

#### 4. VETRERIA

- Matracci in vetro.
- Pipette in vetro.
- Siringhe in plastica da 5 mL.

#### 5. APPARECCHIATURE

- Bilancia analitica macro/semimicro Gibertini (Milano, I) mod. E-50 o equivalente.
- Cromatografo ionico Dionex (Sunnyvale, CA, USA) modello 4500i o equivalente, con rivelatore conduttometrico Dionex CD II o equivalente.
- Precolonna e colonna di polistirene-divinilbenzene agglomerato con lattice di scambio ionico a base poliacrilato Dionex IonPac AG9 e IonPac AS9 o equivalente.
- Soppressore a membrana scambiatrice cationica Dionex AMMS (Anion Micro Membrane Suppressor).
- Sistema di acquisizione dati e controllo della strumentazione Dionex AI-450 II o integratore o registratore.

#### 6. CONDIZIONI CROMATOGRAFICHE

Le condizioni cromatografiche utilizzate nel metodo sono:

Volume iniettato	50 $\mu$ L
Eluente	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1,8mM/ $\text{NaHCO}_3$ 1,7mM
Flusso dell'eluente	2 mL/min
Rigenerante	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 12,5 mM
Flusso del rigenerante	5 mL/min
Conducibilità di fondo	14-15 $\mu$ S
Pressione del sistema	700-900 psi
Fattore di compensazione della temperatura	1,7%/°C

#### 7. PREPARAZIONE DI ELUENTE E RIGENERANTE

Preparazione dell'eluente ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,8 mM e  $\text{NaHCO}_3$  1,7 mM): portare a 2 L con acqua 20 mL di una soluzione concentrata, preparata sciogliendo 19,078 g di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 14,282 g di  $\text{NaHCO}_3$  in 1 L di acqua.

Preparazione del rigenerante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  12,5 mM): portare a 4 L con acqua 2,8 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La soluzione concentrata è stabile. L'eluente e il rigenerante sono invece stabili per solo due giorni.

## 8. PREPARAZIONE DEGLI STANDARD DI CALIBRAZIONE

- Preparazione delle soluzioni madri: si preparano una serie di soluzioni concentrate di 1000 mg/L di analita, pesando i rispettivi sali conservati in essiccatore e precedentemente essiccati in stufa per almeno 30 minuti a 105 °C. Queste soluzioni sono stabili almeno 1 mese a 4 °C. La madre dell'anione solfito deve essere conservata anche al buio.
- Preparazione delle soluzioni diluite: può risultare necessario preparare soluzioni a concentrazioni intermedie per evitare prelievi di volumi troppo piccoli di madre che porterebbero ad un errore analitico superiore. Queste soluzioni vanno preparate settimanalmente, eccetto quelle contenenti il nitrito, il fosfato e il solfito, che devono essere preparate giornalmente.
- Preparazione degli standard di calibrazione: preparare almeno tre standard di calibrazione aggiungendo accuratamente, in funzione della concentrazione degli analiti desiderati, volumi misurati di una o più soluzioni diluite o concentrate in matracci tarati, portando a volume con acqua.

Scegliere lo standard più basso in relazione al presunto limite inferiore del proprio intervallo di misura, ma sempre sopra il limite di quantizzazione LOQ (Tab. 5). Stabilire gli altri punti dipendentemente dalla concentrazione dei campioni da analizzare. Le concentrazioni utilizzate per la retta di taratura devono essere comunque comprese nell'intervallo di linearità del singolo analita.

## 9. ANALISI CROMATOGRAFICA

Prelevare qualche mL di campione con la siringa di plastica e iniettare nel cromatografo ionico. Nelle condizioni descritte in precedenza (6) si ottengono cromatogrammi del tipo di quelli rappresentati in Fig. 1.

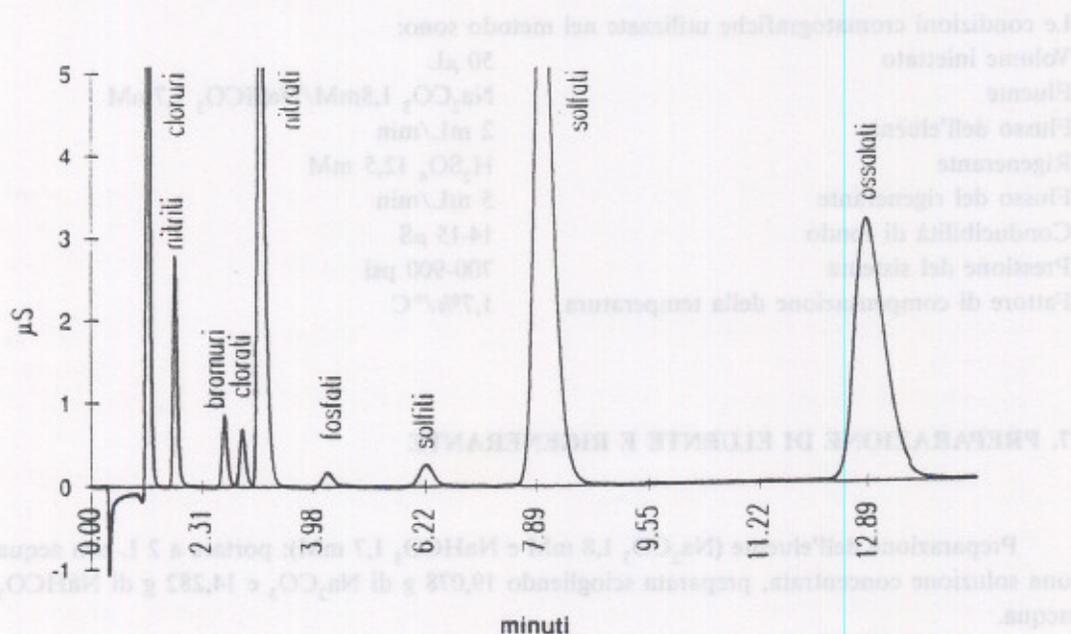


Fig. 1 - Cromatogramma di uno standard multiplo Cl (3 mgL<sup>-1</sup>), N-NO<sub>2</sub> (0.5 mgL<sup>-1</sup>), Br (1 mgL<sup>-1</sup>), ClO<sub>3</sub> (1 mgL<sup>-1</sup>), N-NO<sub>3</sub> (2mgL<sup>-1</sup>), P-PO<sub>4</sub> (0.25 mgL<sup>-1</sup>), SO<sub>3</sub> (1 mgL<sup>-1</sup>), SO<sub>4</sub> (15 mgL<sup>-1</sup>), C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (10 mgL<sup>-1</sup>)

## 10. RACCOMANDAZIONI

La calibrazione va eseguita ogni giorno ed ogni qual volta vengano modificate le condizioni d'analisi.

Sia il campione che gli standard vanno iniettati con lo stesso *loop*. È buona pratica iniettare un volume di campione pari a 10 volte il volume del *loop* utilizzato.

Per la diluizione di campioni con concentrazioni di analiti superiori al limite di linearità è consigliabile utilizzare l'eluente, per limitare l'ampiezza del picco negativo dell'acqua (*water dip*) presente all'inizio del cromatogramma.

Nel caso di presenza di sostanze organiche con elevata affinità per resine scambiatrici ioniche a base aromatica, come polifenoli, tensioattivi, acidi umici etc., può essere necessario, per prolungare la vita media della colonna, far passare il campione attraverso una cartuccia che trattiene selettivamente questo tipo di sostanze come Dionex OnGuard-P o RP [7] o equivalente.

## 11. CONSERVAZIONE E TRATTAMENTO DEL CAMPIONE

I campioni devono essere analizzati il prima possibile dopo il prelievo, filtrati su 0,45  $\mu\text{m}$  tipo Millipore HA(PW), conservati a 4°C e al buio in bottiglie di polietilene, secondo quanto consigliato dalle comuni pratiche di laboratorio [3].

## 12. RISULTATI DELLA SPERIMENTAZIONE

### 12.1 Interferenze

- Sostanze con tempi di ritenzione simili o sovrapposti a quelli degli analiti di interesse possono interferire con la determinazione. Alcuni acidi organici, in particolare tartrato e malato, interferiscono con il picco del solfato, il succinato con il solfito e il benzoato con il nitrito, anche se la sovrapposizione dei picchi è solo parziale.
- Se un analita ha una concentrazione molto elevata rispetto agli altri, può interferire con i picchi vicini. In questo caso è necessario che le concentrazioni degli analiti negli standard di calibrazione abbiano gli stessi rapporti presenti nel campione, oppure se i limiti di rivelabilità lo permettono, diluire il campione con la procedura descritta in precedenza (10).
- Un'elevata concentrazione di acidi organici non ritenuti, quali acetati, formiati che escono prima del *water dip* possono interferire con la determinazione dei picchi meno ritenuti. La diluizione del campione con le modalità descritte in precedenza (10) può ovviare a questa interferenza.
- Per limitare l'influenza del *water dip* sulla quantizzazione degli analiti poco ritenuti è possibile procedere analogamente alla procedura consigliata dall'Annual Book of ASTM Standards [2] che prevede l'aggiunta di una piccola aliquota di eluente concentrato. In tal caso, procedura analoga deve essere utilizzata anche nel preparare le soluzioni standard.

## 12.2 Linearità

Per la verifica di linearità nell'analisi multipla, le curve di calibrazione sono state ottenute approssimando con il metodo dei minimi quadrati i valori di area relativi al picco in esame a cinque differenti concentrazioni dell'analita, utilizzando degli standard di calibrazione multipli. In Tab. 1 sono riportate la pendenza, l'intercetta e il coefficiente di correlazione delle diverse curve di calibrazione.

Tab. 1 - Pendenza, intercetta e coefficiente di correlazione delle curve di calibrazione utilizzate per la verifica della linearità nell'analisi di anioni in cromatografia ionica. Per tutti gli analiti eccetto i solfati gli intervalli considerati vanno da 0.1 mg/L a 100 mg/L. Per i solfati l'intervallo è da 0.25 mg/L a 250 mg/L

	PENDENZA a	INTERCETTA b (mg/L)	COEFFICIENTE DI CORRELAZIONE
Cloruri	5.60E-08	0.63	1.000
Nitriti (N-NO <sub>2</sub> )	3.96E-08	-0.86	0.999
Bromuri	2.01E-07	1.49	0.998
Clorati	1.62E-07	0.78	1.000
Nitritati (N-NO <sub>3</sub> )	2.41E-08	0.59	1.000
Fosfati (P-PO <sub>4</sub> )	5.97E-08	1.28	0.999
Solfiti	1.90E-07	0.48	1.000
Solfati	8.67E-08	2.40	0.999
Ossalati	9.94E-08	0.03	1.000

Concentrazione = risposta x a + b

Il limite di linearità di risposta degli analiti è funzione della capacità effettiva di scambio della colonna e di conseguenza del suo stato di utilizzo e conservazione. Per la colonna considerata la capacità è mediamente di 30  $\mu\text{eq}/\text{colonna}$  e tutti gli anioni mostrano una buona linearità nell'intervallo considerato, che copre tre ordini di grandezza di concentrazione.

Nella maggior parte dei casi l'intercetta, sebbene non si discosti dall'origine degli assi, è superiore alla concentrazione dello standard minore a conferma della necessità di definire le concentrazioni dei calibranti in modo mirato come indicato (8).

## 12.3 Sensibilità assoluta

In generale si definisce sensibilità di un metodo il rapporto tra l'unità di conto strumentale del rivelatore utilizzato per la misura e la concentrazione rilevata.

In Tab. 2 vengono confrontati tra loro le singole sensibilità delle specie analizzate rispetto all'unità di area e di altezza. Come si osserva in tabella si può affermare che la misura in unità di area mostra una migliore sensibilità (risposta da 1 a 40 volte più sensibile), a testimonianza di una migliore tecnica di misura della risposta strumentale in termini di area. È inoltre interessante notare come sia sostanzialmente diverso anche il fattore di risposta molare, calcolato in riferimento alla risposta molare dello ione solfito, a testimonianza della diversa affinità delle differenti specie rispetto alla colonna.

Tab. 2 - Confronto delle sensibilità di rilevazione di alcuni anioni in cromatografia ionica

	SENSIBILITÀ IN AREA PER U.C.*			SENSIBILITÀ IN ALTEZZA PER U.C.*		
	pg/L	pmoli/L	R**	pg/L	pmoli/L	R**
Cloruri	56	1.6	1.5	562	15.8	3.5
Nitriti (N-NO <sub>2</sub> )	40	2.9	0.8	571	40.8	1.4
Bromuri	281	3.5	0.7	1830	22.9	2.4
Clorati	162	1.9	1.2	1450	17.4	3.2
Nitrati (N-NO <sub>3</sub> )	24	1.7	1.4	21	1.5	37.0
Fosfati (P-PO <sub>4</sub> )	60	1.9	1.2	680	22.0	2.5
Solfiti	190	2.4	1.0	4440	55.5	1.0
Solfati	87	0.9	2.6	2880	30.0	1.9
Ossalati	99	1.1	2.1	4650	52.8	1.1

\* U.C. = unità di conto del sistema di acquisizione dati  
 \*\* R = fattore di risposta in moli (solfiti = 1)

#### 12.4 Ripetibilità

Utilizzando standard multipli a 4 diverse concentrazioni è stata calcolata la ripetibilità (C.V. %) dei tempi di ritenzione (Tab. 3) e della risposta in area (Tab. 4). In entrambi i casi le ripetibilità sono buone e generalmente minori del 10% anche alla concentrazione più bassa di 0.1 mg/L.

Tab. 3 - Ripetibilità (C.V.%) dei tempi di ritenzione (min) in cromatografia ionica, di alcuni anioni a differenti concentrazioni

	0.1 mg/L		1.0 mg/L		10.0 mg/L		100.0 mg/L	
	Tr	CV%	Tr	CV%	Tr	CV%	Tr	CV%
Cloruri	1.56	1.5	1.56	1.0	1.57	0.7	1.50	1.2
Nitriti (N-NO <sub>2</sub> )	1.98	1.4	1.97	1.2	2.01	1.1	2.24	0.9
Nitrati (N-NO <sub>3</sub> )	3.35	1.8	3.30	1.3	3.17	0.9	3.11	0.8
Fosfati (P-PO <sub>4</sub> )	4.44	1.5	4.42	1.5	4.39	1.7	4.31	1.2
Solfiti	6.63	1.2	6.61	1.6	6.57	1.5	6.31	1.3
Solfati	8.60	1.3	8.58	1.4	8.51	1.4	7.99	1.3
Ossalati	12.16	1.1	12.11	1.3	11.93	1.3	10.98	1.2

Le prove effettuate consentono di osservare che il tempo di ritenzione diminuisce all'aumentare della concentrazione, mentre si mantengono sufficientemente costanti i rapporti tra i tempi di ritenzione, permettendo così una buona identificazione degli analiti a tutte le concentrazioni.

Tab. 4 - Ripetibilità (C.V.%) della risposta (in unità di area) a diverse concentrazioni nell'analisi di standard multipli di alcuni anioni in cromatografia ionica

	0.1 mg/L CV%	1.0 mg/L CV%	10.0 mg/L CV%	100.0 mg/L CV%
Cloruri	5.6	2.2	1.8	1.6
Nitriti (N-NO <sub>2</sub> )	3.0	2.5	1.4	1.1
Nitrati (N-NO <sub>3</sub> )	1.7	1.6	2.0	1.0
Fosfati (P-PO <sub>4</sub> )	8.9	2.0	1.6	0.6
Solfiti	7.2	1.7	1.0	1.5
Solfati	9.4	1.8	1.3	1.1
Ossalati	25.5	1.4	1.2	0.9

### 12.5 Limiti di rilevabilità

Ogni metodo analitico richiede, per una completa valutazione di affidabilità, che venga definito il limite di rilevabilità, rispetto a condizioni assegnate.

Per limite di rilevabilità si intende generalmente (1, 5, 6) la concentrazione di un analita che presenti un segnale strumentale statisticamente distinguibile dal bianco. Nel caso in oggetto abbiamo operato tre tipi di calcolo, rispettivamente consigliati dalla IUPAC e da Standard Methods e definiti LOD, LOQ, MDL.

In generale il limite di quantizzazione (LOQ) differisce da quello di determinazione (LOD) solo per una scelta di tipo statistico, riconducibile ad una arbitraria fascia di confidenza più elevata.

Rispetto ai metodi tradizionali [9] gli LOD ottenuti in questo lavoro (Tab. 5) sono generalmente più bassi per cloruri, nitrati, bromuri, clorati, solfiti, solfati, mentre sono uguali nel caso dei nitrati ed 15-20 volte più elevati per la sola specie fosfato.

In questi casi è però possibile migliorare i limiti ottenuti operando con volumi maggiori di campione, per esempio operando con un *loop* da 250  $\mu$ L l'MDL per il fosfato si abbassa a circa 5  $\mu$ gP/L, avvicinandosi molto ad un valore accettabile per le esigenze di misura ambientale.

Tab. 5 - Limiti di rilevabilità espressi in  $\mu$ g/L di alcuni anioni determinati in cromatografia ionica

	LOD	MDL	LOQ
Cloruri	3	4	7
Nitriti (N-NO <sub>2</sub> )	1	1.3	2.3
Bromuri	6	8	14
Clorati	7	10	18
Nitrati (N-NO <sub>3</sub> )	0.6	1	2.4
Fosfati (P-PO <sub>4</sub> )	13	18	34
Solfiti	19	27	50
Solfati	10	13	23

### 13. CONCLUSIONI

La procedura analitica per la determinazione in cromatografia ionica di specie anioniche nelle acque, appare affidabile, sensibile e di semplice attuazione. L'ormai ampia diffusione di questa tecnica analitica in Italia indica che è pensabile una rapida applicazione, senza particolari squilibri organizzativi ed economici, di una procedura normalizzata per la ricerca e il controllo delle specie anioniche in un'ampia categoria di campioni di acque naturali e reflue.

### RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Dr. S. Cavalli per la gentile collaborazione e gli utili suggerimenti forniti.

### 14. BIBLIOGRAFIA

- [1] ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (1987): «Recommendation for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit», *Analyst*, **112**, 199-204.
- [2] ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS (1988): «Standard Test Method for Anions in Water by Ion Chromatography», Vol. 11.01, Water (1), Designation: D 4327-88, 251-256.
- [3] APHA, AWWA, WPCF (1989): «Collection and Preservation of Samples», Method 1060, 30-40.
- [4] APHA, AWWA, WPCF (1989): «Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluant Conductivity», Method 4110B, 2-6.
- [5] APHA, AWWA, WPCF (1989): «Method Detection Limit», Method 1030E, 18-20.
- [6] ASTM COMMITTEE ON TERMINOLOGY (1986): «Compilation of ASTM Standard Definition», 907 pp.
- [7] DIONEX s.r.l. (1990): «Pretrattamento del campione con le cartucce OnGuard<sup>TM</sup>», (Dionex Corp., Sunnyvale, California), 11 pp.
- [8] LONG G.L. & WINEFORNER J.D. (1983): «Limit of Detection A Closer Look at the IUPAC Definition», *Anal. Chem.*, **55**, 712A-724A.
- [9] MOSELLO R., BAUDO R., TARTARI G., CAMUSSO M., MARGO G., MUNTAU H., BARBIERI A. & RIGHETTI G. (1989): «Potenzialità e limiti delle intercalibrazioni chimiche in campo limnologico», *Documenta dell'Istituto Italiano di Idrobiologia*, **18**, 95 pp.
- [10] NIOSH MANUAL OF ANALYTICAL METHODS (1984): «Acids, Inorganic», Method 7903, 1-6.
- [11] NIOSH MANUAL OF ANALYTICAL METHODS (1989): «Sulfur Dioxide», Method 6004, 1-6.
- [12] PFAFF J.D., BROCKHOFF C.A. & O'DELL J.W. (1989): «The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography», EPA, Test Method 300.0, 1-8.
- [13] SMALL H., STEVENS T.S. & BAUMAN W.C. (1975): «Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection», *Anal. Chem.*, **47**, 1801-1809.
- [14] STILLIAN J. (1985): «An Improved Suppressor for Ion Chromatography», *L.C. Mag.*, **3a**, 802-805.
- [15] STRICKLAND J.D.H. & PARSON T.R. (1972): «Practical Handbook of Seawater Analysis», *Fisheries Research Board of Canada, Bulletin 167* (Second edition), 310 pp.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI "METODI ANALITICI PER LE ACQUE" (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A - (Parte generale)</b>			
• A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	1984	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1991	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
<b>Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	—
B-007	Salinità	—	—
B-008	Odore	1972	—
B-009	Torbidità	1972	—
<b>Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	1988
C-002	Argento	1972	—
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	1990
C-006	Boro	1972	1982
C-007	Cadmio	1972	1986
C-008	Calcio	1972	1986
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	1986
C-013	Magnesio	1972	1986
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1986
C-016	Molibdeno	—	—
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979-1984
C-019	Potassio	1972	1986
C-020	Rame	1972	1987
C-021	Selenio	1972	1986
C-022	Sodio	1972	1986
C-023	Stagno	1972	1987
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	1982
C-026	Tellurio	—	1991

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Via Nizza, 128 - 00198 Roma (Tel. 8413419). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

(\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## Segue: Indice generale sui «Metodi Analitici per le Acque»

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)</b>			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981-1983
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	1986
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	1984
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silice	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
<b>Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)</b>			
E-001	Azoto albuminoide	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	1984
E-004	Oli minerali	—	1984
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	1984
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	1982
• E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
• E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
• E-011	Policlorodifenili	1981	—
• E-012	Policloroterfenili	1981	—
E-013	Tensioattivi non ionici	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi	—	1978
E-016	Solventi aromatici	—	1984
E-017	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
E-019	Erbicidi triazinici ed altri azotati	1992	—
<b>Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)</b>			
F-001	Saggio di tossicità	1972	
F-002	Coliformi totali	1972	
F-003	Coliformi fecali	1972	
F-004	Streptococchi fecali	1972	

(\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI «METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE» (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubblicazione
—	<b>Indicazioni generali</b>	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
<b>100</b>	<b>Caratteristiche chimico- fisiche</b>	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
<b>200</b>	<b>Specie metalliche</b>	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230.3	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
<b>300</b>	<b>Specie inorganiche non metalliche</b>	
310	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice	1983
<b>400</b>	<b>Composti organici</b>	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
440.1	Pesticidi clorurati	1986
<b>500</b>	<b>Saggi biologici e microbiologici</b>	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
560	Adenosintrifosfato (ATP)	1988
570.1	Clorofilla	1990
<b>600</b>	<b>Prove di tossicità</b>	
610	Saggio di ittiotossicità	

(\*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo raccoglitore, presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Via Nizza, 128 - 00198 Roma (Tel. 8413419). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.