

3000 - METALLI E SPECIE METALLICHE

Nelle sezioni seguenti sono descritti i metodi per la determinazione di specie metalliche; sono inclusi anche alcuni elementi (come ad esempio il boro) i quali non possono essere propriamente considerati metalli. Nel caso dei metalli, con alcune eccezioni per metalli alcalini e alcalino terrosi e tellurio il protocollo analitico è preceduto da informazioni sintetiche su fonti di generazioni, livelli di concentrazione e criteri di qualità.

I metodi per la determinazione dei metalli prevedono l'impiego di diverse tecniche:

- spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma;
- spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica;
- spettrofotometria di assorbimento atomico con formazione di idruri;
- spettrometria di emissione con sorgente al plasma;
- spettrofotometria di assorbimento molecolare nel visibile;
- cromatografia ionica.

Tutte queste tecniche sono ampiamente descritte nella parte generale (Sezione 1020).

Sempre nella parte generale sono indicati metodi di campionamento e di conservazione del campione (Sezione 1030).

I metalli possono essere presenti sia nella fase liquida sia nella fase solida; pur non essendo nella realtà separazioni nette tra disciolto e particolato, ma piuttosto un "continuo" di dimensioni molecolari, nella pratica si sono adottate per convenzione le seguenti definizioni:

- metallo disciolto: il metallo presente nella fase liquida di un campione non acidificato passato attraverso un filtro avente una porosità di $0,45 \mu\text{m}$;
- metallo sospeso (o in sospensione): il metallo presente nella fase solida di un campione non acidificato trattenuto da un filtro avente porosità di $0,45 \mu\text{m}$;
- metallo totale: la somma delle concentrazioni del metallo disciolto e del metallo sospeso;
- metallo estraibile con acido: la concentrazione di metallo in soluzione dopo trattamento di un campione non filtrato con acido. Questo trattamento può essere più o meno forte, secondo lo scopo delle indagini; ovviamente quanto più il trattamento è forte, tanto più la concentrazione del metallo estraibile con acido diventa prossima alla concentrazione del metallo totale.

Esistono molte raccomandazioni sull'uso in sicurezza di strumentazione analitica e di reattivi di laboratorio. Data la diversità di tipologie e modelli di strumenti e l'elevato numero di reattivi utilizzati nei singoli metodi proposti in questa parte del manuale, non è possibile in questa sede operare una lista di tutte le possibili avvertenze. Pertanto, si rimanda alla consultazione dei manuali d'uso dei singoli strumenti e delle schede di sicurezza dei singoli reattivi, nonché alla lettura delle frasi di rischio riportate sulle etichette degli imballaggi delle sostanze e preparati utilizzati.

Solo per alcuni casi particolari si è provveduto ad esplicitare, all'interno del singolo metodo, particolari avvertenze sulla sicurezza d'uso della strumentazione e dei reattivi.

Comunque tutte le operazioni analitiche devono essere effettuate nel rispetto delle disposizioni stabilite dalla normativa sulla sicurezza nei luoghi di lavoro.

3010. Trattamento preliminare dei campioni per l'analisi dei metalli mediante mineralizzazione acida

METODO A - Mineralizzazione acida convenzionale

1. Principio del metodo

Il metodo consiste in una digestione con acido concentrato a caldo in recipienti chiusi in stufa (o aperti sotto cappa) di campioni acquosi tal quali per portare in soluzione i metalli associati al particolato o presenti in forma colloidale e/o organica. La digestione di campioni acquosi tal quali, che può avvenire con modalità più o meno drastiche, dà una stima del metallo totale, che è funzione oltre che delle condizioni sperimentali anche delle proprietà specifiche del metallo. I metalli totali così ottenuti possono essere analizzati con spettrometria di emissione in sorgente plasma (ICP-OES) o spettrometria di assorbimento atomico (in fiamma, mediante atomizzazione elettrotermica, mediante formazione di idruri).

2. Interferenze e cause di errore

Si consiglia di utilizzare il metodo di digestione meno forte, che garantisca un recupero completo e compatibile con le tecniche analitiche da utilizzare a seconda del metallo in esame. La digestione con acido nitrico è la più adeguata per la maggior parte dei campioni e il nitrato costituisce una buona matrice per le diverse tecniche analitiche (ETA-AAS, F-AAS).

Alcuni campioni richiedono l'aggiunta di altri acidi (perclorico, cloridrico, solforico, fluoridrico) per una digestione più efficace. Poiché questi acidi possono interferire nell'analisi di alcuni metalli o costituire una scadente matrice per l'analisi, è necessario verificare la percentuale di recupero dei metalli per ogni procedura di digestione utilizzata.

In generale la digestione con il solo acido nitrico è consigliata per campioni scarsamente inquinati o per composti facilmente ossidabili, la miscela $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ o $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ per la sostanza organica facilmente ossidabile; la miscela $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ o $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ è necessaria per mineralizzare la sostanza organica refrattaria o i minerali (ad esempio silice). Attualmente la tendenza è di utilizzare acido nitrico e cloridrico, od anche la miscela tra i due (acqua regia 1:3 v/v $\text{HNO}_3\text{-HCl}$), mentre si tende a sconsigliare l'uso dell'acido perclorico per i rischi connessi con possibili esplosioni, e ad utilizzare l'acido fluoridrico in aggiunta ad altri acidi, quando necessario, facendo particolare attenzione nel maneggiarlo e indossando le protezioni necessarie alla sicurezza dell'operatore. L'utilizzo di contenitori chiusi ad alta pressione presenta alcuni vantaggi rispetto ai sistemi aperti, quali quelli di poter operare con minori volumi di acidi, di poter operare a temperature e pressioni più elevate di quella atmosferica, di diminuire il livello di contaminazione e di evitare la perdita di elementi volatili. Particolare attenzione deve essere rivolta al materiale con cui è fatto il contenitore, ad esempio con l'acido fluoridrico i contenitori non devono essere in vetro o quarzo. Si consiglia inoltre di utilizzare il minore volume possibile di soluzione acida, per minimizzare la contaminazione dei campioni da parte delle impurezze contenute negli acidi, e di preparare sempre dei bianchi di controllo.

3. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

4. Apparecchiature

- 4.1 *Vetreteria di laboratorio*
- 4.2 *Piastra riscaldante o stufa dotata di controllo della temperatura e di temporizzatore*
- 4.3 *Contenitori chiusi per la digestione, singoli o in sistemi multiposto.*

5. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere di grado ultrapuro e l'acqua utilizzata per la preparazione dei reattivi deve essere ad elevato grado di purezza (conducibilità $<0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$).

- 5.1 *Acido nitrico concentrato di grado ultrapuro (HNO_3)*
- 5.2 *Acido cloridrico concentrato di grado ultrapuro (HCl)*

6. Procedimento

6.1 *Procedimento con il sistema chiuso*

Per la mineralizzazione acida in un sistema chiuso sono utilizzati dei contenitori in PTFE o fluoro-polimeri con coperchio, alloggiati in piastre metalliche multiple o camicie metalliche singole, dotate di valvole per la pressione. Prelevare, preferibilmente per pesata, e trasferire nel contenitore per la digestione 45 mL di campione acquoso, dopo averlo ben mescolato. Aggiungere 5 mL di HNO_3 . Chiudere il contenitore con il coperchio e controllare la valvola per il controllo della pressione, seguendo le istruzioni della casa produttrice. Preparare per ogni tornata di campioni anche dei bianchi (45 mL di acqua e 5 mL di acido), i campioni con le aggiunte e i campioni in doppio, secondo il protocollo del controllo di qualità. Porre il sistema in stufa a 95°C per due ore. Lasciar raffreddare a temperatura ambiente ed aprire i contenitori sotto cappa. Trasferire i campioni digeriti in bottiglie di plastica, opportunamente lavate con acido; qualora si noti la presenza di precipitato lasciar sedimentare o filtrare il campione digerito.

6.2 *Procedimento con il sistema aperto*

6.2.1 *Mineralizzazione con acido nitrico*

Agitare il campione e trasferire un volume adeguato (100 mL) in una beuta da 125 mL, aggiungere 5 mL di acido nitrico, riscaldare su una piastra e lasciar evaporare fino al minor volume possibile (10-20 mL). Continuare a riscaldare e ad aggiungere acido nitrico, se necessario, fino a che la mineralizzazione sia completa, cioè fino ad ottenere una soluzione trasparente ed incolore. Non fare andare a secco. Trasferire la soluzione, dopo averla filtrata se necessario, in un matraccio tarato da 100 mL, aggiungere due successive aliquote di 5 mL di acqua con cui sono state lavate le pareti della beuta, lasciar raffreddare la soluzione e portare a volume con acqua. Per campioni a basse concentrazioni si consiglia di aumentare il volume iniziale di campione.

6.2.2 *Mineralizzazione con acido nitrico e cloridrico*

Se fosse necessaria una mineralizzazione più forte, agitare il campione e trasferire un volume adeguato (100 mL) in una beuta da 125 mL, aggiungendo 3 mL di acido nitrico, riscaldare su una piastra e far evaporare il campione fino a un volume di 5 mL, evitando l'ebollizione o di mandare a secco il campione. Far raffreddare ed aggiungere 5 mL di acido nitri-

co, coprire con un vetro di orologio, porre nuovamente sulla piastra riscaldante, aumentando la temperatura fino ad ottenere un leggero riflusso. Continuare il riscaldamento, aggiungendo ulteriore acido se necessario, fino a digestione completa, evaporare fino a un volume di 5 mL e raffreddare nuovamente. Aggiungere 10 mL (1+1) di HCl e 15 mL di acqua. Riscaldare per altri 15 minuti per sciogliere il precipitato o il residuo. Far raffreddare la soluzione e trasferirla in matraccio tarato da 100 mL; lavare le pareti della beuta e il vetro di orologio con acqua versandola, dopo eventuale filtrazione, nello stesso matraccio tarato. In alternativa centrifugare o lasciar sedimentare. Infine portare a volume. Per campioni a basse concentrazioni si consiglia di aumentare il volume iniziale di campione.

7. Calcoli

Riportare i risultati come segue:

$$\text{Concentrazione del metallo (mg/L)} = A \times B/C$$

dove:

A = concentrazione (mg/L) del metallo nella soluzione digerita;

B = volume finale (mL) della soluzione digerita;

C = volume (mL) di campione.

METODO B - Mineralizzazione acida con sistema a microonde

Introduzione

Negli ultimi decenni l'impiego delle microonde come sorgente di energia termica ha trovato una vastissima applicazione, sia in campo industriale che domestico. L'energia delle microonde copre uno spettro di frequenze varianti tra 300 e 300.000 MHz, mentre le frequenze normalmente usate in campo industriale e scientifico variano tra i 900 e i 5000 MHz. La frequenza più usata per i forni a microonde, che corrisponde anche alla frequenza utilizzata nei forni a microonde domestici, è di 2450 MHz. L'energia a microonde è una radiazione non ionizzante che accentua il movimento molecolare per migrazione degli ioni o rotazione dei dipoli, senza necessariamente causare mutamenti nella struttura molecolare.

Generalmente l'energia a microonde è assorbita dal campione mediante due meccanismi: la conduzione ionica e la rotazione dei dipoli. La conduzione ionica è la migrazione conduttiva degli ioni disciolti presenti nelle soluzioni sotto l'effetto di un campo elettromagnetico. Tale migrazione è influenzata da parametri quali la concentrazione, la mobilità degli ioni e la temperatura della soluzione. La rotazione dei dipoli consiste invece nell'allineamento delle molecole che hanno momenti di dipolo non nulli, sotto l'effetto di un campo magnetico. Ambedue questi meccanismi avvengono nella maggior parte dei casi simultaneamente. Inoltre, rispetto al riscaldamento tradizionale per conduzione, le microonde riscaldano contemporaneamente tutto il campione, senza riscaldare i contenitori utilizzati che sono di materiali trasparenti alle microonde. In tal modo le soluzioni raggiungono molto più rapidamente il proprio punto di ebollizione e il riscaldamento è molto più veloce ed efficace del sistema tradizionale.

Nei laboratori analitici, la possibilità di sviluppare calore controllabile in modo selettivo ha reso possibile l'applicazione delle microonde oltre che a trattamenti generali di riscaldamento, anche a processi di disidratazione rapida e alla determinazione analitica dell'umidità di campioni diversi, a reazioni chimiche delicate da condurre in breve tempo a temperatura controllata in modo riproducibile e a tecniche rapide per la preparazione dei campioni d'analisi.

I campi di applicazione attuali sono notevolmente ampi, e comprendono la preparazione dei campioni per l'analisi mediante spettrometria atomica o al plasma, polarografia ed altri metodi elettrochimici, mediante processi di solubilizzazione dei materiali inorganici e di incenerimento e/o mineralizzazione umida delle sostanze organiche.

1. Principio del metodo

Il metodo consiste in una digestione con acido concentrato a caldo, in recipienti chiusi in forni a microonde diffuse o in recipienti aperti in forni a microonde focalizzate, di campioni acquosi tal quali per portare in soluzione i metalli associati al particolato o presenti in forma colloidale e/o organica. La digestione di campioni acquosi tal quali, che può avvenire con modalità più o meno drastiche, dà una stima del metallo totale, che è funzione oltre che delle condizioni sperimentali anche delle proprietà specifiche del metallo.

I metalli totali così ottenuti possono essere analizzati con spettrometria di emissione in sorgente plasma (ICP-OES) o spettrometria di assorbimento atomico (in fiamma, F-AAS, mediante atomizzazione elettrotermica, ETA-AAS, mediante formazione di idruri, HG-AAS).

Esistono, allo stato attuale, due famiglie di strumenti: quelli che prevedono il riscaldamento con microonde diffuse e quelli con microonde focalizzate. I componenti principali delle due tipologie di strumenti sono identici: Le microonde sono generate da un generatore (chiamato magnetron), propagate attraverso una guida d'onda e propagate all'interno della camera di riscaldamento.

Nei *sistemi a microonde diffuse*, le microonde emesse dal magnetron sono erogate, per mezzo di un agitatore, all'interno del forno, che deve essere ermeticamente chiuso per evitare la dispersione delle microonde all'esterno, dove vanno rimbalzando tra le sue pareti costruite di metallo che le riflette in tutte le direzioni. I campioni sono contenuti in contenitori ermeticamente chiusi costituiti di materiali trasparenti alle microonde (PTFE, quarzo, ecc.) e in grado di sopportare gli aumenti di temperatura e pressione che si generano all'interno dei contenitori stessi. Negli strumenti di nuova concezione, sono inoltre previsti dei sistemi di regolazione e controllo delle pressioni e delle temperature all'interno dei contenitori.

Gli *strumenti a microonde focalizzate*, invece, focalizzano le microonde prodotte dal magnetron in un fascio ristretto verso la cavità dove è situato il campione. Il fascio di microonde è in tal modo focalizzato direttamente sulla parte inferiore del contenitore dove si trova la miscela del campione con i reagenti, consentendo di ridurre la potenza applicata e quindi la dispersione dell'energia elettromagnetica. Si può perciò lavorare a pressione atmosferica con contenitori aperti muniti di refrigerante a ricadere per assicurare la necessaria azione di riflusso.

In entrambe le configurazioni strumentali la camera è fornita di un camino o di un sistema di estrazione dei vapori prodotti, che è collegato a sistemi di ventilazione programmabile o a dispositivi di aspirazione e di abbattimento dei fumi.

2. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del forno a microonde permette di minimizzare i tempi di analisi e le quantità di acido da utilizzare.

Alte concentrazioni di materiale organico presente nei campioni, possono causare pressioni troppo elevate nei contenitori utilizzati, con il rischio di avere perdite di materiale durante la mineralizzazione. In tali casi converrà ridurre la quantità di campione sottoposto a mineralizzazione e, in ogni caso, è preferibile l'utilizzo di strumentazioni che prevedano il controllo della pressione e/o della temperatura.

3. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

4. Apparecchiature

4.1 Apparecchiatura a microonde diffuse

4.1.1 Forno a microonde diffuse che consenta la programmazione della potenza erogata

(generalmente i forni attualmente in commercio hanno potenze massime nominali comprese tra 600 e 1200 Watt). È consigliabile sia presente un sistema di monitoraggio della temperatura e/o della pressione all'interno dei contenitori durante la mineralizzazione.

4.1.2 Contenitori chiusi per la digestione, in materiale polimerico (PTFE o fluoro-polimeri) resistente agli acidi e in grado di resistere ad elevate pressioni (almeno 30 bar).

4.2 *Apparecchiatura a microonde focalizzate*

4.2.1 Forno a microonde focalizzate che consenta la programmazione della potenza erogata (generalmente i forni attualmente in commercio hanno potenze massime nominali comprese tra 200 e 600 Watt). Deve essere presente un sistema di monitoraggio della temperatura e un sistema a ricadere per la condensazione dei fumi prodotti durante la mineralizzazione.

4.2.2 Contenitori aperti per la digestione, in materiale polimerico (PTFE o fluoro-polimeri), in vetro pyrex o in quarzo o in alternativa sistema di iniezione in flusso del campione per la mineralizzazione "on-line" del campione durante la fase di lettura.

4.3 *Bilancia analitica, risoluzione 0,01 g.*

5. **Reattivi**

Tutti i reattivi devono essere di grado ultrapuro e l'acqua utilizzata per la preparazione dei reattivi deve essere ad elevato grado di purezza (conducibilità <0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

5.1 *Acido nitrico concentrato di grado ultrapuro (HNO_3) ($d=1,40$)*

6. **Procedimento**

Indicazioni di carattere generale sull'acido o la miscela di acidi da utilizzare nel procedimento di digestione, in relazione alle diverse tipologie di matrici, sono riportate al Capitolo 2 del metodo A.

Preparare per ogni tornata di campioni anche dei bianchi, i campioni con le aggiunte e i campioni in doppio, secondo il protocollo del controllo di qualità. Eseguire la mineralizzazione in forno a microonde adottando un programma termico costruito seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

Alla fine della digestione, dopo aver lasciato raffreddare i campioni a temperatura ambiente, aprire i contenitori sotto cappa e trasferire i campioni in matracci tarati. Lavare le pareti dei contenitori con acqua e versare le acque di lavaggio nei rispettivi matracci, portando infine a volume. Nel caso si verificano perdite significative del campione, eliminarlo e ripetere la mineralizzazione. Trasferire quindi i campioni digeriti in bottiglie di polietilene, opportunamente lavate con acido; qualora si noti presenza di precipitato lasciar sedimentare o filtrare il campione digerito, sempre senza operare alcuna diluizione del campione. Esistono in commercio anche strumentazioni che prevedono l'addizione "on-line" dell'acido nitrico al campione. Il campione viene quindi fatto passare in un forno a microonde focalizzate e sottoposto "in flusso" all'azione delle microonde. All'uscita del forno il campione va direttamente allo strumento per l'analisi.

7. **Calcoli**

Riportare i risultati come segue:

$$\text{Concentrazione del metallo (mg/L)} = A \times B/C$$

dove:

A = concentrazione (mg/L) del metallo nella soluzione digerita;

B = volume finale (mL) della soluzione digerita;

C = volume (mL) di campione.

Nel caso invece del sistema in flusso, si ha direttamente il risultato finale, in quanto campioni da analizzare e soluzioni di riferimento subiscono il medesimo trattamento e quindi la medesima diluizione.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, XX edition, (Washington, APHA).

KINGSTON H.M. & JASSIE L.B. (1988): *"Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice"*. American Chem. Soc., Washington, DC.

KINGSTON H.M. & WALTER P.J. (1992): *"Comparison of microwave versus conventional dissolution for environmental applications"*, *Spectroscopy*, **7**, 20-27.

KINGSTON H.M., WALTER P.J., CHALK S.J., LORENTZEN E.M. & LINK D.D. (1997): *"Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications"*, Kingston, H.M., Haswell, S.J. (Eds), *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications"*, American Chem. Soc., Washington, Cap 3, 223-349.

U.S. EPA (1990): *"Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts"*. SW-846 Method 3015, Test Method for Evaluating Solid Waste, Washington.

ZLOTORZYNSKI A. (1995): *"The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry"*, *Critical Rev. in Anal. Chem.*, **25**, 43-76.

APPENDICE

A1 - Raccomandazioni sull'uso in sicurezza del microonde

Riguardo l'uso del microonde si raccomanda quanto segue:

1. Esistono molte raccomandazioni d'uso e sicurezze specifiche per ogni modello di forno a microonde, relativamente alla schermatura dello strumento in oggetto, al possibile rilascio nell'ambiente di microonde e alla sicurezza dell'operatore dalla contaminazione degli acidi usati per la mineralizzazione. Non è possibile in questa sede operare una lista di tutte le possibili avvertenze dei vari modelli, si rimanda perciò alla consultazione del manuale d'uso dello strumento del laboratorio.
2. I contenitori per l'attacco a microonde sono comunemente costituiti da un "liner" interno e da uno o più contenitori esterni. I contenitori esterni non sono spesso così resistenti agli acidi e alla pressione come i "liner" interni: degradazioni chimiche o fisiche di questi contenitori possono perciò causare problemi di efficienza del sistema e di sicurezza dell'operatore. Si consiglia perciò di operare un controllo periodico dello stato di conservazione di questi contenitori.
3. Durante la mineralizzazione a microonde la pressione interna dei contenitori raggiunge valori elevati: si sconsiglia pertanto l'uso di contenitori senza valvole di sfogo in grado di rompersi alle pressioni indicate dal costruttore. Deve essere inoltre assicurata un'efficiente aspirazione dall'interno del forno a microonde a una cappa chimica per evitare che la rottura della valvola di un contenitore possa immettere nell'ambiente vapori acidi con pericolo per l'operatore.
4. Si deve in ogni caso evitare l'uso di forni a microonde domestici, del tipo di quelli da cucina.

A2 - Norme per la taratura di un forno a microonde

1. Pesare una quantità esatta di acqua deionizzata in un bicchiere di teflon da 1 litro. Lasciare riposare a temperatura ambiente il contenitore con l'acqua, quindi misurare la temperatura dell'acqua con una termocoppia tarata.
2. Porre quindi il contenitore nel forno a microonde e sottoporlo a riscaldamento per un tempo definito (generalmente 1-2 minuti) alla potenza voluta, impostando l'apposito programma di riscaldamento.
3. Terminato il programma, togliere il contenitore dal forno, aggiungere un'ancoretta magnetica e agitare il liquido su un agitatore magnetico, quindi misurare la temperatura. La misura della temperatura deve essere effettuata in ogni caso entro 30 secondi dalla fine del programma termico.
4. Calcolare la differenza di temperatura tra il valore misurato dopo il riscaldamento e il valore iniziale.
5. Ripetere le operazioni descritte ai punti 1÷4 altre 2 volte.
6. Calcolare la media delle tre differenze di temperatura.

L'innalzamento di temperatura è correlato alla potenza effettivamente erogata mediante la formula seguente:

$$p = \frac{K \cdot C_p \cdot m \cdot \Delta T_m}{t}$$

dove

P = potenza apparente assorbita espressa in Watt;

K = fattore di conversione da calorie/sec a watt pari a 4,184;

C_p = calore specifico dell'acqua a temperatura ambiente pari a 0,9997 cal·g⁻¹·C⁻¹);

m = massa dell'acqua espressa in grammi;

ΔT_m = media delle differenze di temperatura registrate prima e dopo il riscaldamento nel forno;

t = tempo di riscaldamento in secondi.

3020. Determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES)

1. Principio del metodo

La base del metodo consiste nella misura delle intensità delle radiazioni elettromagnetiche emesse dagli atomi/ioni eccitati delle specie presenti nel campione, mediante tecniche spettrometriche con sorgente al plasma (ICP-OES). Il plasma è un gas altamente ionizzato, prodotto, in strumenti ICP, per induzione elettromagnetica generata da un campo di radiofrequenze. Le più comuni radiofrequenze usate sono dell'ordine di 27 o 40 Mhz. Il campione e le soluzioni di taratura vengono opportunamente nebulizzate e l'aerosol viene trasportato nel plasma, dove, in seguito a fenomeni di eccitazione, avviene la produzione dello spettro di emissione composto dalle righe caratteristiche degli elementi presenti. Tali righe, dopo essere state separate mediante un sistema di dispersione vengono inviate su un rivelatore (fotomoltiplicatore o a stato solido) che produce un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità delle righe di emissione. Le intensità di emissione vengono rilevate, simultaneamente o in sequenza, e la concentrazione di analita presente nel campione viene determinata per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione delle frazioni disciolta, particolata e totale di 34 elementi chimici in acque reflue, superficiali, di falda e potabili. La Tab. 1 riporta l'elenco degli elementi per i quali il metodo è applicabile, le principali lunghezze d'onda analitiche ed i limiti di rivelabilità "tipici" ottenibili per ciascun elemento. Le indicazioni di Tab. 1 sono riportate a scopo puramente orientativo, in quanto dipendono strettamente dalle caratteristiche tecniche dell'apparecchiatura utilizzata. Si possono utilizzare altre lunghezze d'onda, se queste garantiscono una sensibilità sufficiente al soddisfacimento delle richieste analitiche e soprattutto la possibilità di minimizzare le eventuali interferenze spettrali presenti.

3. Interferenze e cause di errore

La spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES) rappresenta una tecnica analitica "relativa" con la quale è possibile determinare la concentrazione degli analiti solo se essi vengono confrontati con soluzioni di riferimento a concentrazione nota. Qualsiasi caratteristica del campione che provoca una variazione dell'ampiezza del segnale di emissione rispetto ai campioni di riferimento, genera un disturbo. L'insieme di tutti i potenziali disturbi che conducono ad errori di misura viene definito "interferenza". In considerazione poi dell'origine del disturbo, si definiscono interferenze chimiche, fisiche, spettrali (del fondo o di riga). L'insieme delle interferenze menzionate (che possono essere potenzialmente presenti), se non adeguatamente corrette, producono variazioni dell'intercetta sull'asse Y della retta di taratura (effetto di tipo additivo) oppure variazione del coefficiente angolare della retta (effetto di tipo moltiplicativo). L'effetto di tipo additivo è riconducibile ad interferenze dovute al fondo o di riga mentre l'effetto di tipo moltiplicativo è riconducibile ad interferenze di natura chimica e/o fisica che alterano i processi di trasporto alla torcia o di eccitazione, producendo modificazioni nel processo di nebulizzazione o di eccitazione.

3.1 Interferenze del fondo (o "background")

Le interferenze del fondo possono essere sia negative che positive e sono causate da uno o più componenti della matrice che, direttamente o indirettamente, provocano uno dei seguenti fenomeni: variazione di temperatura della sorgente (con conseguente variazione del "continuo" emesso dalla sorgente), bande di emissione molecolari, "luce diffusa", ricombinazioni ioni-elettroni.

L'entità di queste interferenze varia con le condizioni operative adottate e solo nel caso della "luce diffusa", alcune soluzioni strumentali (reticolo olografico, doppio monocromatore, ecc.) possono ridurre sensibilmente il problema. La misura del segnale di emissione e del fondo, necessaria per la correzione dell'interferenza, viene comunemente eseguita ai lati della riga analitica. La zona spettrale in cui viene effettuata la misura dipende dalla complessità dello spettro intorno alla riga analitica prefissata. È possibile effettuare una correzione del fondo da uno o da entrambi i lati della riga analitica.

Conoscendo il tipo di sostanza interferente, la sua concentrazione e ammettendo che sia costante nei diversi campioni è possibile effettuare la correzione di questa interferenza anche ricorrendo al metodo della matrice simulata.

3.2 Interferenze di riga o spettrali

Le interferenze di riga si verificano per sovrapposizione (parziale o totale) tra la riga analitica e la riga di un altro elemento. La sovrapposizione può essere "virtuale" in quanto dovuta a scarsa risoluzione dello spettrometro, o reale, ossia la riga interferente cade entro la larghezza della riga analitica. La correzione delle interferenze dovute a sovrapposizione di riga non è sempre possibile e comporta comunque un peggioramento della precisione analitica. Per tali motivi è sempre conveniente impiegare un'altra riga analitica esente da interferenze, se disponibile, avente un adeguato potere separativo. La possibilità di correggere questo tipo di interferenze dipende dal grado di sovrapposizione e dal rapporto di intensità tra le due righe. In alcuni casi, infatti, la riga analitica è totalmente "nascosta" dalla riga interferente e pertanto non esiste alcuna possibilità di impiegare tale riga per effettuare la misura analitica (se non quella di separare chimicamente l'analita dall'interferente). Nel caso, invece, di sovrapposizioni meno marcate è possibile effettuare interventi di correzione. Attualmente, questi si basano sul calcolo del valore di intensità di emissione prodotto dall'elemento interferente in corrispondenza del picco analitico, valore che viene sottratto al segnale di emissione totale per ottenere il segnale "pulito" dovuto all'analita. Il calcolo di questo valore può essere effettuato con diverse procedure di interpolazione matematica. Esistono diversi atlanti e procedure "software" per l'individuazione e la correzione di interferenze spettrali, ma non di rado ci si trova di fronte ad interferenze "non previste". Rimane pertanto la necessità di effettuare uno studio sperimentale ogni qualvolta si analizza una nuova tipologia di matrice (o comunque con differenti rapporti interelementari), allo scopo di evidenziare la presenza di interferenze spettrali.

La Tab. 2 fornisce una lista delle interferenze spettrali più comuni per i vari elementi analizzati. Nel caso di strumenti simultanei in cui è possibile analizzare contemporaneamente lo stesso analita a più lunghezze d'onda è particolarmente agevole verificare la presenza di interferenze spettrali confrontando la risposta strumentale tra due o più righe analitiche e rigettando quella che fornisce risultati anomali.

METALLI E SPECIE METALLICHE

Tabella 1: Righe analitiche raccomandate e relativi limiti di rivelabilità (mg/L) (APHA, 1998; EPA, 1992)		
Elemento	Riga (nm)	Limite di rivelabilità (mg/L)
Ag	328,068	0,005
	338,289	0,01
Al	308,215	0,04
	396,152	0,03
	237,312	0,03
As	193,696	0,03
	197,197	0,1
	189,042 *	0,14
B	208,959	0,001
	249,678	0,006
	249,773	0,005
Ba	233,527	0,004
	455,403	0,002
	493,409	0,001
Be	313,042	0,0007
	234,861	0,0003
Bi	223,061	0,04
	306,772	0,08
Ca	317,933	0,01
	393,366	0,0002
	315,89	0,02
Cd	214,438	0,004
	226,502	0,002
	228,802	0,003
Co	228,616	0,007
	230,786	0,01
Cr	205,552	0,01
	206,15	0,007
	267,716	0,01
	283,563	0,01
	284,325	0,01
Cu	324,754	0,005
	327,396	0,01
	219,958	0,01
Fe	259,940	0,007
	238,204	0,005
	239,562	0,005
K	766,490 **	2
	769,896	-
Li	460,286	0,9
	670,784	0,004
Mg	279,079	0,03
	279,553	0,0005
	285,213	0,001
Mn	257,610	0,002
	293,306	0,01
	294,92	0,008
Mo	202,030	0,008
	203,844	0,02
Na	589,592	0,1
	588,995	0,03
Ni	221,647	0,01
	231,604	0,015
	232,003	0,02
P	213,618	0,1
	214,914	0,1
Pb	220,353	0,03
	216,999	0,1

segue

segue

Elemento	Riga (nm)	Limite di rivelabilità (mg/L)
S	182,037 *	0,5
Sb	206,833	0,03
	217,581	0,05
Se	196,090	0,08
	203,985	0,1
Si	251,611	0,02
	212,412	0,02
	288,158	0,03
Sn	235,484	0,1
	189,980 *	0,02
Sr	407,771	0,0005
	421,552	0,0006
	460,733	0,1
Ti	334,941	0,005
	337,280	0,01
	336,121	0,01
Tl	190,864 *	0,03
	276,787	0,1
V	290,882	0,01
	292,402	0,01
	310,230	0,01
W	207,911	0,03
	209,860	0,05
	239,709	0,06
Zn	206,200	0,005
	202,548	0,004
	213,856	0,002
Zr	343,823	0,01
	339,198	0,008

* collocare il sistema ottico dello strumento sotto vuoto o sotto flusso di gas inerte; ** interferisce il Mg sulla misura del K.

3.3 Interferenze di tipo chimico e/o fisico

Le interferenze di tipo moltiplicativo si manifestano come modificazioni del segnale analitico e sono prodotte dalla matrice che produce alterazioni nei processi di trasporto alla torcia, desolvatazione, atomizzazione, eccitazione. Le interferenze connesse al processo di trasporto e desolvatazione sono principalmente riferibili a variazioni di densità, viscosità e tensione superficiale della soluzione. Variazioni dell'efficienza del meccanismo di trasporto possono anche essere dovute a una distribuzione non omogenea di matrice e analita nelle particelle di aerosol nebulizzate. I processi di atomizzazione ed eccitazione dell'analita raramente risultano interferiti dalla matrice. Per taluni elementi possono a volte verificarsi interferenze dovute a modifiche dell'equilibrio di ionizzazione dell'analita. L'effetto positivo o negativo sulla sensibilità analitica è da porre in relazione all'origine ionica o atomica della riga analitica. Le interferenze che producono un effetto di tipo moltiplicativo sulla sensibilità analitica possono essere corrette soddisfacentemente adottando opportune procedure di taratura quali il metodo delle aggiunte note, il metodo della soluzione di riferimento simulata e il metodo del riferimento interno. Nel caso di strumentazione sequenziale è possibile rendersi conto di eventuali interferenze analizzando il campione tal quale e dopo opportuna diluizione: se per il campione corretto dalla diluizione si ottengono valori insoddisfacenti, o comunque oltre i valori di accuratezza accettabili, si può essere in presenza di interferenze di natura chimica e/o fisica non meglio identificate, di cui è necessario individuare le cause. Un altro possibile metodo per accertare la presenza di interferenze fa riferimento alle aggiunte note: se anche l'aggiunta di analita, nell'ordine di concentrazioni comprese fra 10 e 100 volte il limite di rivelabilità, porta a risultati al di fuori dei limiti dell'accuratezza del metodo, si è probabilmente in presenza di sensibili effetti matrice.

METALLI E SPECIE METALLICHE

Tabella 2: Righe analitiche raccomandate e interferenze spettrali		
Elemento	Riga (nm)	Interferenze spettrali
Ag	328,060	Fe, Mn, V
	338,289	Cr
Al	308,215	Mn, V, Fe, Mo, Co
	396,152	Mo, Cu
	167,080	Fe
As	193,696	Fe, Al, V
	197,197	Fe, Al
	189,042	Al
B	208,959	Al, Mo
	249,678	Fe, Cr
	249,773	Fe
Ba	233,527	Fe, V
	455,403	
	493,409	
Be	313,042	V
	234,861	Fe
Bi	223,061	Cu
	306,772	Fe, V
Ca	317,933	Fe, V
	393,366	
Cd	214,438	Fe
	226,502	Fe
	228,802	As, Co
Co	228,616	Ti
Cr	205,552	Fe, Mo
	267,716	Mn, V
	283,563	Fe, Mo
	284,325	Fe
Cu	324,754	Ti
	327,396	
Fe	259,940	
K	766,490	Mg
Li	460,286	Fe
	670,784	
Mg	279,079	
	279,553	
	285,213	Fe
Mn	257,610	Fe, Mo, Cr
	293,306	Al, Fe
Pb	220,353	Al, Co, Ti
S	182,037	Cr, Mo
Sb	206,833	Ni, Mo, Cr, Mg, Co, Mn
	217,581	
Se	196,026	Mo
	203,985	
Si	251,611	
	212,412	
	288,158	
Sn	235,484	Mo, Co
	189,980	Mo
Sr	407,771	
	421,552	
	460,733	
Ti	334,941	Ca, Cr, Si
	336,121	
	337,280	
Tl	190,846	
	276,787	

segue

segue

Elemento	Riga (nm)	Interferenze spettrali
V	290,882	Fe, Mo
	292,402	Fe, Mo, Cr
	310,230	
W	207,911	
	209,860	
	239,709	
Zn	206,200	Cr
	213,856	Cu, Ni, Fe
Zr	343,823	
	354,262	

4. Campionamento e conservazione del campione

Prima di prelevare i campioni analitici è necessario conoscere in dettaglio il tipo di determinazioni richieste (es. metalli totali o disciolti) in modo tale da adottare le precauzioni più opportune ai fini della conservazione del campione e/o di eventuali trattamenti preliminari che dovessero rendersi necessari (es. filtrazione, condizionamento con acidi e mineralizzazione). Il campionamento deve essere effettuato in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento", che prevede, per la determinazione delle specie disciolte, la filtrazione attraverso filtri da 0,45 μm e l'acidificazione della soluzione con 1 mL di HNO_3 concentrato per litro di campione (in modo da avere un $\text{pH} < 2$). La concentrazione di metallo totale può essere determinata come somma del metallo in soluzione più il metallo presente nella fase particolata, facendo riferimento alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nella attivazione di precauzioni per proteggere singolarmente i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

Per la conservazione dei campioni si consiglia l'uso di recipienti in policarbonato, polietilene, teflon o altro materiale caratterizzato da una scarsa capacità di cessione ed adsorbimento di metalli, precedentemente trattati con HNO_3 1 M per una notte e successivamente lavati con acqua ad elevato grado di purezza.

Nei campioni da sottoporre ad analisi le concentrazioni dei vari analiti presenti possono variare sensibilmente nel tempo, a causa di fenomeni di coprecipitazione e adsorbimento sulle pareti dei contenitori; si consiglia pertanto di condurre le determinazioni nel più breve tempo possibile dal campionamento.

5. Apparecchiature

5.1 Spettrometro ICP-OES, eventualmente corredato di autocampionatore.

Per dettagli sulle caratteristiche di queste apparecchiature si rimanda al Sottoparagrafo 3.2.6 della Sezione 1020 "Lineamenti di tecniche analitiche".

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)

6.2 Soluzioni di riferimento

Utilizzare soluzioni di riferimento a titolo noto (es. 1000 mg/L). Esistono in commercio soluzioni di riferimento multielementari che possono essere convenientemente utilizzate per l'analisi di più analiti. Preparare per diluizione dalle soluzioni madre le soluzioni di riferimento alla concentrazione desiderata, avendo cura di aggiungere 0,5 mL di HNO₃ concentrato prima di portare a volume con acqua demineralizzata in matracci tarati da 100 mL. Queste soluzioni sono stabili per parecchie settimane. In funzione delle esigenze analitiche è possibile utilizzare soluzioni di taratura monoelementari o multielementari. In quest'ultimo caso verificare che la miscelazione degli elementi considerati non dia luogo a interferenze di tipo spettrale o chimico (es. coprecipitazione). Alcuni esempi di possibili soluzioni di riferimento multielementari che tengono conto delle compatibilità interelementari sono riportate in Tab. 3. Come bianco per la taratura analitica si utilizza una soluzione di acqua demineralizzata allo 0,5% di HNO₃. Per la conservazione delle soluzioni di riferimento attenersi alle indicazioni riguardanti le modalità di conservazione del campione riportate al Capitolo 4 precedente.

6.3 Soluzioni per la verifica e l'ottimizzazione delle condizioni strumentali

6.3.1 Soluzione di riferimento di Na (1000 mg/L) per la verifica del flusso di aspirazione al nebulizzatore.

6.3.2 Soluzione di Mn (10 mg/L allo 0,5% HNO₃) o in alternativa

6.3.3 Soluzione di As, Ba, Mn, Sr e Zn (10 mg/L di ciascun elemento allo 0,5% HNO₃) per la verifica della concentrazione equivalente al fondo (BEC), del limite di rivelabilità (LR) e della precisione delle determinazioni (CV%).

6.3.4 Soluzione di riferimento di Al (1000 mg/L) per la verifica della linearità della curva di taratura. In funzione di esigenze analitiche specifiche, è sempre possibile utilizzare una soluzione multielementare contenente gli analiti di interesse ad una concentrazione almeno 100 volte maggiore del limite di rivelabilità tipico per quell'elemento.

Tabella 3: Preparazione delle soluzioni di taratura multielementari

Soluzione mista 1	Ba, Cu, Co, Fe, V
Soluzione mista 2	Be, Cd, Mn, Pb, Se, Zn
Soluzione mista 3	As, Li, Mo, Si, Sr
Soluzione mista 4	Al, Ca, Cr, K, Na, Ni
Soluzione mista 5	Ag, B, Mg, Sb, Tl

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, è indispensabile procedere alla ottimizzazione dei parametri strumentali. Nelle normali condizioni operative si tende infatti a raggiungere un compromesso tra i vari parametri allo scopo di assicurare un adeguato potere di rivelabilità per tutti gli analiti che devono essere determinati nel campione in esame. I parametri dello strumento sui quali è possibile intervenire sono quelli relativi alla sorgente, all'unità per l'introduzione del campione, all'interfaccia torcia/spettrometro e allo spettrometro. I citati parametri vengono ottimizzati uno alla volta allo scopo di ottenere il miglior rapporto segnale analitico/segnale di fondo.

7.1.1 Sorgente

I parametri operativi caratteristici della sorgente plasma sono i seguenti:

- a) potenza applicata;
- b) flusso del gas plasmageno;
- c) flusso del gas ausiliario.

Una maggior temperatura del plasma comporta un aumento del segnale del fondo e una variazione di sensibilità che dipende dalle caratteristiche della transizione in esame. Pertanto anche mediante tale parametro è possibile ottimizzare il rapporto segnale/fondo ed esercitare un controllo su alcuni tipi di interferenza. La temperatura del plasma viene controllata regolando opportunamente la potenza applicata e il flusso di gas plasmageno. L'aumento di temperatura della sorgente plasma favorisce i processi di atomizzazione, di eccitazione e di ionizzazione delle specie atomiche, anche in relazione alle caratteristiche della transizione atomica o ionica e, quindi, porta ad un aumento della sensibilità analitica tranne per il sodio e potassio. Quando ad esempio si misura l'intensità di una riga di emissione atomica un aumento troppo elevato della potenza applicata può causare, in particolare per elementi a basso potenziale di ionizzazione, lo spopolamento del livello di partenza della transizione con conseguente diminuzione di sensibilità. Poichè il segnale di fondo aumenta comunque all'aumentare della temperatura del plasma, un aumento della potenza applicata può portare ad un peggioramento effettivo del rapporto segnale/fondo. L'aumento del flusso di gas plasmageno determina una maggiore "diluizione" dell'analita nel campione immerso nella sorgente con conseguente riduzione della sensibilità analitica.

Il gas ausiliario viene utilizzato per sollevare il plasma dall'orlo superiore della torcia e impedire così la formazione e deposizione di sali, specie quando si analizzano matrici organiche.

7.1.2 Unità di introduzione del campione

I parametri relativi all'unità di introduzione del campione variano a seconda del meccanismo di trasporto utilizzato. Nel caso in cui venga impiegato un nebulizzatore pneumatico, la pressione e il flusso del gas di trasporto comportano una variazione della velocità e della portata del gas. Aumentando il flusso del gas di trasporto, aumenta la concentrazione dell'analita nella torcia con relative maggiori sensibilità analitiche. Aumentando la velocità del gas di trasporto, peraltro, si facilita la deposizione dell'analita nel nucleo ad alta temperatura del plasma ma si riduce il tempo di permanenza con conseguente riduzione della sensibilità, in particolare per quegli elementi con alto potenziale di eccitazione. Questi due parametri (pressione e flusso) determinano anche la quantità di solvente introdotto nella torcia e quindi anche la temperatura e la concentrazione delle specie che danno luogo al segnale di fondo (ad es. le specie ossidrilie). Il miglior compromesso tra sensibilità e precisione si ottiene generalmente con portate di aspirazione dell'ordine di 1 mL/min per soluzioni acquose e di 0,4-0,6 mL/min per solventi organici. Il sistema di drenaggio deve essere mantenuto efficiente, in modo da ridurre al minimo le oscillazioni di pressione della camera di nebulizzazione.

7.1.3 Torcia ed interfaccia ottica

I parametri di regolazione della torcia e dell'interfaccia ottica si identificano con l'altezza d'osservazione in torcia e con l'atmosfera circostante la stessa. Poichè la temperatura del plasma diminuisce all'aumentare della distanza dal nucleo della torcia, variando l'altezza di osservazione rispetto al bordo della torcia stessa è possibile esaminare zone del plasma a temperature diverse aventi diverse distribuzioni della densità di popolazione atomica e quindi di sensibilità. Il controllo dell'atmosfera circostante la sorgente plasma, nonchè di tutto il banco ottico, si rende necessario in caso di determinazioni analitiche a lunghezza d'onda inferiore a 190 nm. Questa esigenza può determinarsi sia per l'assenza di righe analitiche sfruttabili a lunghezza d'onda superiore, sia per la presenza di interferenze spettrali pesanti a lun-

ghezza d'onda superiori. Come è noto, la trasmissione delle radiazioni elettromagnetiche a lunghezze d'onda inferiori a 190 nm è ostacolata dall'assorbimento delle bande dell'ossigeno atmosferico, che va, pertanto, rimosso dal sistema ottico e dalle aree circostanti la sorgente plasma mediante un flusso di gas inerte (azoto, argon) oppure operando sottovuoto.

7.1.4 Spettrometro

I parametri di regolazione dello spettrometro risultano i seguenti:

- a) geometria delle fenditure;
- b) angolo di incidenza della radiazione sul reticolo;
- c) tensione applicata al fotomoltiplicatore, (solo per strumenti dotati di questo dispositivo).

L'altezza della fenditura determina l'altezza dell'immagine osservata e pertanto influisce sul rapporto segnale/fondo. A tal fine sono preferite altezze ridotte, compatibilmente con l'ottenimento di una adeguata sensibilità strumentale. La larghezza della fenditura determina sia l'ampiezza spettrale trasmessa (banda passante) sia la larghezza dell'immagine osservata. Pertanto, una diminuzione della larghezza della fenditura, sebbene provochi una generale riduzione della sensibilità dello strumento, comporta d'altro canto, un netto miglioramento del rapporto segnale/fondo.

La selezione della lunghezza d'onda analitica viene condotta mediante la rotazione del reticolo disperdente che modifica così l'angolo di incidenza della radiazione emessa. Compatibilmente con la presenza di eventuali interferenze, e tranne i casi in cui la concentrazione dell'elemento da analizzare sia così elevata da consigliare l'uso di lunghezze d'onda meno sensibili, è sempre consigliabile selezionare la lunghezza d'onda più sensibile e, se necessario, diluire il campione.

L'alimentazione del fotomoltiplicatore è regolata in funzione del tipo e dell'intensità della banda analitica. Variando la tensione applicata al fotomoltiplicatore, si influisce sia sulla precisione della misura che sul rapporto segnale/fondo. In linea di principio è consigliabile utilizzare tensioni elevate avendo però cura di evitare fenomeni di saturazione elettronica. La tensione applicata al fotomoltiplicatore non dovrebbe comunque superare l'80% della tensione massima ammissibile.

7.2 *Messa a punto dell'apparecchiatura*

Avviare lo strumento ed attendere un tempo di riscaldamento e di stabilizzazione della apparecchiatura secondo quanto stabilito dal manuale d'uso dello strumento prima di iniziare qualsiasi operazione di taratura. La Tab. 4 fornisce una base di riferimento generale per le condizioni strumentali. A causa di differenze costruttive delle apparecchiature disponibili e delle loro diverse caratteristiche e potenzialità, l'operatore dovrà attenersi alle condizioni specifiche consigliate dai manuali operativi forniti a corredo dell'apparecchiatura.

7.2.1 Flusso di aspirazione al nebulizzatore

Aspirare una soluzione di riferimento di sodio a 1000 mg/L, (6.3.1) attendere circa trenta secondi e quindi, seguendo le condizioni riportate nel manuale operativo, regolare il flusso dell'aerosol del nebulizzatore sino ad ottenere una ben definita regione di emissione gialla nella sorgente al plasma che si estende fra 2 e 3 mm al di sopra della spirale in rame della radiofrequenza. Registrare il flusso di aspirazione del nebulizzatore, lavare con il bianco di taratura per almeno 3-4 minuti e misurare il volume di soluzione aspirata nell'unità di tempo (mL/min).

7.2.2 Rapporto segnale/fondo

Aspirare la soluzione (6.3.3) e registrare le intensità massime di emissione a diverse altezze

Tabella 4: Condizioni operative orientative per gli spettrometri di emissione in sorgente plasma

Potenza della radiofrequenza	1.100 W
Pressione argon	275 kPa
Potenza della radiofrequenza riflessa	<5 W
Flusso argon raffreddamento	15÷20 L/min
Altezza di osservazione sopra l'avvolgimento per radiofrequenza	15 mm
Flusso argon trasporto (al nebulizzatore)	0,6÷0,8 L/min
Flusso argon ausiliario	0,5÷1 L/min
Diametro iniettore	>1 mm
Flusso aspirazione	1-2 mL/min

lungo la sorgente plasma (da 14 a 18 mm sopra l'avvolgimento in rame). Le lunghezze d'onda alle quali effettuare le letture sono rispettivamente 193,696 nm per As, 213,856 nm per Zn, 257,610 nm per Mn, 421,552 nm per Sr e 455,403 nm per Ba. Ripetere l'operazione con il bianco di taratura. Determinare gli andamenti dei rapporti segnale/rumore e scegliere la posizione per cui il citato rapporto risulta massimo per ciascun elemento. Nel caso di determinazioni simultanee mediare la posizione ottimale di osservazione per i diversi elementi.

7.2.3 Flusso di nebulizzazione

Aspirare con flussi crescenti la soluzione (6.3.3) e registrare le intensità di emissione dei vari analiti, alle righe analitiche prescelte, ogni 25 mL/min, nell'intervallo indicativo tra 500 e 1000 mL/min. Condurre almeno tre determinazioni successive e quindi ripetere l'operazione con il bianco di taratura. Dopo sottrazione dei valori del bianco da quelli di emissione si ottengono le intensità di emissione nette alle diverse velocità di flusso. Si riporta in grafico e si seleziona il valore di flusso al nebulizzatore per cui si ottiene la massima intensità del segnale.

7.3 Controllo dell'efficienza della strumentazione ICP-OES

Prima di iniziare le procedure analitiche è consigliabile controllare l'efficienza operativa della strumentazione ICP-OES verificando alcune caratteristiche analitiche quali: il limite di rivelabilità (LR), la concentrazione equivalente al fondo (BEC), la precisione a breve termine (RSD) e l'andamento della curva di taratura (cioè l'intervallo di concentrazione dell'analita entro il quale l'andamento è di tipo lineare). La misura di tali parametri permette di stabilire se lo strumento funziona correttamente e di verificare l'accurata messa a punto del metodo analitico che si intende utilizzare. Per ottenere le migliori prestazioni occorre procedere alla misura delle caratteristiche analitiche dopo almeno 30 minuti dall'inizio della generazione del plasma, onde evitare eventuali transitori non trascurabili del rumore di fondo e della sensibilità analitica. I valori di consenso relativi ai parametri analitici (LR, BEC, RSD_{max}) possono essere prescritti dai metodi di riferimento oppure venire stabiliti sulla base dei risultati ottenuti mediante conduzioni di una serie di prove sperimentali "in loco" o effettuate nell'ambito di prove interlaboratorio tra diversi laboratori accreditati.

7.3.1 Determinazione del BEC, della stabilità a breve termine (CV%), del limite di rivelabilità (LR)

Si tenga presente che i limiti di rivelabilità calcolati nel modo seguente hanno un ampio margine di errore (50% e più) dovuto al limitato numero di misure effettuate. Tutte le verifiche sotto riportate possono essere condotte, in funzione delle necessità analitiche, con elementi diversi da quelli qui indicati.

Leggere in sequenza il bianco e la soluzione multielementare (6.3.3). Effettuare dieci repliche su entrambe le soluzioni e registrare i risultati relativi alla soluzione multielementare. I coefficienti di variazione (CV%) relativi ai vari analiti considerati rappresentano la stabilità delle determinazioni a breve termine espressa in termini percentuali.

È possibile, a questo punto, calcolare il valore della concentrazione equivalente al fondo (BEC) per ogni singolo elemento in base alla seguente espressione:

$$\text{BEC} = \left(\frac{X_b}{X_s - X_b} \right) \cdot C_s$$

dove:

X_b = intensità media di emissione del bianco;

X_s = intensità media di emissione della soluzione multielementare contenente As, Zn, Mn, Sr e Ba;

C_s = concentrazione (mg/L) della soluzione.

Rileggere la prova in bianco come campione incognito; calcolare il limite di rivelabilità dell'elemento considerato in accordo con la seguente espressione:

$$\text{LR} = 3 \cdot S_t \left(\frac{C_s}{X_n} \right)$$

dove :

S_t = scarto tipo delle intensità misurate per la soluzione del bianco;

X_n = intensità media netta della soluzione multielementare contenente As, Zn, Mn, Sr e Ba;

C_s = concentrazione (mg/L) della soluzione.

Si consideri che in spettrometria di emissione al plasma l'elemento di riferimento solitamente considerato è il Mn e per tale motivo i controlli di BEC, CV e LR possono essere effettuati utilizzando la soluzione (6.3.2). Nel caso in cui si vogliono determinare i valori di precisione a breve termine in funzione della concentrazione di analita, si possono ripetere le misure fatte in precedenza per la soluzione multielementare contenente As, Zn, Mn, Sr e Ba considerando due livelli di concentrazione (rispettivamente il più basso ed il più alto) tra quelli che verranno utilizzati per la taratura dello spettrometro.

7.3.2 Linearità della curva di taratura

Preparare delle soluzioni alla concentrazione di 1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L di Al a partire dalla soluzione (6.3.4) per diluizione con acqua deionizzata contenente HNO_3 allo 0,5%. Costruire la curva di taratura aspirando ed analizzando le soluzioni di taratura e il bianco. Effettuare le letture alle seguenti righe analitiche dell'alluminio: 308,215 nm, 309,271 nm, 394,401 nm, 396,152 nm. Visualizzare le curve di taratura e valutare la bontà della linearità calcolando il coefficiente di correlazione, ($R^2 > 0,999$), o mediante la stima dei residui della regressione.

7.3.3 Frequenza dei controlli

I parametri strumentali individuati devono essere controllati e verificati nel tempo con una frequenza che sarà funzione sia dell'utilizzo dello strumento che dello specifico parametro considerato. A titolo di esempio, per livelli di utilizzo medi di circa 3-4 giorni per settimana, la concentrazione equivalente al fondo e la ripetibilità a breve termine vanno controllati giornalmente (ogni volta che si utilizza lo strumento) mentre la ripetibilità a lungo termine va verificata solo per determinazioni che si protraggono per diverse ore. Il limite di rivelabilità e la linearità della curva di taratura devono essere verificate solo in fase di messa a punto/validazione del metodo analitico o quando si analizza per la prima volta una data tipologia di matrice. I controlli più operativi quali la verifica dei flussi al nebulizzatore o l'altezza di osservazione in torcia dovranno essere effettuati in occasione di qualche modifica della configurazione strumentale o quando i valori sperimentali di BEC, precisione e LR non soddisfino i valori di riferimento. In assenza di definiti valori a cui fare riferimento per il controllo di BEC,

CV% e LR si dovrà seguire l'andamento di tali parametri nel tempo, riportando i valori assoluti misurati in funzione del tempo e intervenendo con azioni correttive qualora si verificano brusche variazioni dei valori determinati.

7.4 *Taratura del metodo*

Dopo aver ottimizzato le condizioni operative dello strumento come descritto in precedenza, costruire le rispettive curve di taratura degli analiti utilizzando, per ogni analita, tre soluzioni di lavoro preparate a partire dalle soluzioni di riferimento descritte in (6.2). Introdurre le soluzioni di lavoro ad una portata costante per almeno 30 s ed attendere il raggiungimento delle condizioni di equilibrio prima di iniziare l'integrazione del segnale. Tra una determinazione e l'altra effettuare lavaggi prolungati con acqua deionizzata contenente HNO_3 allo 0,5%, in modo da minimizzare eventuali effetti memoria. Ripetere la misura di ogni soluzione almeno tre volte ed effettuarne la media. Lavare il sistema con la soluzione di lavaggio tra un campione e l'altro. Al termine della taratura verificare la linearità della risposta strumentale esaminando il coefficiente di correlazione della regressione lineare o valutando la bontà della interpolazione attraverso l'analisi dei residui. Ripetere l'analisi di almeno una soluzione utilizzata per la taratura del metodo verificando che le concentrazioni riscontrate siano comprese tra il 95% e il 105% dei valori attesi, in caso contrario ripetere la taratura.

7.5 *Pretrattamento del campione*

Per ridurre le interferenze causate dalla presenza di sostanze organiche e per favorire il rilascio di metalli adsorbiti sul particolato in sospensione presenti nel campione, si consiglia di adottare delle procedure di pretrattamento basate sulla digestione del campione.

Si adotta la procedura meno drastica, compatibilmente con la tenacia di ritenzione sui solidi e la degradabilità della sostanza organica.

A questo scopo si utilizzano reattivi ossidanti quali l'acido nitrico, l'acido perclorico o il solforico. L'acido nitrico è preferito sia per le sue capacità ossidanti, sia perchè lo ione nitrato costituisce un buon "background" ai fini delle determinazioni analitiche in spettroscopia di emissione.

7.6 *Analisi*

Prima di eseguire l'analisi del campione impostare tutti i parametri strumentali seguendo quanto riportato nel manuale operativo dello strumento. Si consiglia di leggere i campioni alternando ad essi delle soluzioni di taratura (ad esempio cinque campioni seguiti dalle soluzioni di taratura). L'analisi dei campioni deve essere eseguita nell'intervallo coperto dalla retta di taratura e sia i campioni che le soluzioni di lavoro devono essere analizzati nelle stesse condizioni strumentali ed effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare. Se il valore riscontrato nella misura di un campione risulta superiore a quello corrispondente alla soluzione di taratura con la maggiore concentrazione, ripetere l'analisi dopo opportuna diluizione del campione stesso. Alcuni problemi analitici sono associabili alla deposizione e/o alla ritenzione per adsorbimento dell'analita sulle superfici costitutive del sistema di introduzione del campione. Lavaggi ragionevolmente protratti fra un campione e l'altro, possono minimizzare o risolvere il problema solo nel caso di ritenzione reversibile o labile. Nel caso di analisi di componenti presenti a basse concentrazioni si raccomandano, pertanto, tempi medi di lavaggio dell'ordine di qualche decina di secondi e quando possibile, l'introduzione dei campioni in ordine crescente di concentrazione.

8. **Calcoli**

La maggior parte delle apparecchiature disponibili in commercio risultano completamente assistite da mezzi informatici molto sofisticati, pertanto, è possibile condurre le operazioni ana-

litiche (taratura e analisi) in completa automazione, secondo programmi di elaborazione molto versatili. Si rimanda ai manuali operativi delle apparecchiature per ogni dettaglio in merito. I dati analitici vengono espressi in mg/L mediante confronto con le curve di taratura, tenendo conto delle eventuali diluizioni effettuate. Non riportare valori di concentrazione inferiori ai limiti di rivelabilità del metodo.

9. Qualità del dato

Le Tab. 5a, 5b, 5c riportano, a titolo di esempio, i dati ottenuti in riferimento a campioni di acque naturali, potabili ed effluenti primari da impianti di trattamento. Per ciascuna matrice sono state campionate cinque aliquote, sottoposte ad analisi e le medie delle cinque determinazioni sono state acquisite per la valutazione delle concentrazioni per ciascun analita. Si riporta, inoltre, per ciascun analita, la concentrazione iniziale, la media del recupero percentuale, nonché lo scarto tipo del recupero percentuale, relativamente a 2 aggiunte note a concentrazione differenti per ogni campione.

9.1 Controllo di qualità

Si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni (vedi Appendice 1) attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati tramite apposite carte di controllo. Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, XX edition, (Washington, APHA).

BETTINELLI M., DEL MONTE M.G. & ZAPPA G. (1993): "Impiego dell'ICP-AES nel Laboratorio Chimico: Criteri per la stesura di metodi normalizzati, in C. Minoia, M. Bettinelli, E. Sabboni, *"Applicazioni dell'ICP-AES nel laboratorio chimico e tossicologico"*, Vol.1 Analisi industriali e alimentari, Morgan Edizioni Tecniche, Milano.

BOSS C.B. & FREDEEN K.J. (1997): *"Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry"*, Second Edition Perkin Elmer, USA.

BOUMANS P.W.J.M. (1987): *"Inductively coupled plasma emission spectroscopy. Part 1: Methodology instrumentation and performance"*, Chapter 6, 343-357, J. Wiley e Sons, New York.

GARBARINO J.R. & TAYLOR H.E. (1979): "An inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy method for routine water quality testing", *Appl. Spectroscopy*, 33-39.

MARTIN T.D., BROCKHOFF C.A., CREED J.T. & LONG S.E. (1991): *"Determination of trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy"*, U.S. EPA Method 200.7.

MOORE G.L. (1989): *"Introduction to Inductively Coupled Plasma Spectrometry"*, Elsevier Science Publisher, New York.

THOMPSON M. & WALSH J.N. (1983): "A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry", Blackie e Sone Ltd., London.

U.S. EPA (1979): "Handbook for analytical quality control in water and wastewater laboratories". 600/4-79-019.

U.S.EPA (1992): "Methods for determination of metals in environmental sample", CRC Press Inc., Boca Raton, FL.

Tabella 5a: Esempio di determinazioni analitiche in acque naturali mediante spettroscopia plasma (Martin et al., 1991)

Analita	Conc. iniziale (mg/L)	Conc. aggiunta (mg/L)	Recupero medio (%)	Scarto tipo	Conc. aggiunta (mg/L)	Recupero medio (%)	Scarto tipo
Ag	< LR	0,05	97	0,7	0,2	96	0,2
Al	0,036	0,05	107	7,6	0,2	101	1,1
As	< LR	0,05	107	0,7	0,2	104	0,4
B	0,063	0,1	97	0,6	0,4	98	0,8
Ba	0,102	0,05	102	3,0	0,2	99	0,9
Be	< LR	0,01	100	0,0	0,1	100	0,0
Ca	93,8	5,0	*	*	20,0	100	4,1
Cd	0,002	0,01	90	0,0	0,1	96	0,0
Co	< LR	0,02	94	0,4	0,2	94	0,4
Cr	< LR	0,01	100	7,1	0,1	100	0,4
Cu	0,005	0,02	100	1,1	0,2	96	0,5
Fe	0,042	0,1	99	2,3	0,4	97	1,4
Hg	< LR	0,05	94	2,8	0,2	93	1,2
K	6,21	5,0	96	3,4	20,0	101	1,2
Li	0,001	0,02	100	7,6	0,2	104	1,0
Mg	24,5	5,0	95	5,6	20,0	96	1,6
Mn	2,76	0,01	*	*	0,1	*	*
Mo	< LR	0,02	108	1,8	0,2	101	0,2
Na	35,0	5,0	101	11,4	20,0	100	3,1
Ni	< LR	0,02	112	1,8	0,2	96	0,2
P	0,197	0,1	95	12,7	0,4	98	3,4
Pb	< LR	0,05	87	4,9	0,2	95	0,2
Sb	< LR	0,05	98	2,8	0,2	99	1,4
Se	< LR	0,1	102	0,4	0,4	94	1,1
SiO ₂	13,1	5,0	93	4,8	20,0	99	0,8
Sn	< LR	0,05	98	2,8	0,2	94	0,2
Sr	0,274	0,1	94	5,7	0,4	95	1,7
Tl	< LR	0,1	92	0,4	0,4	95	1,1
V	< LR	0,05	98	0,0	0,2	99	0,4
Zn	0,538	0,05	*	*	0,2	99	2,5

< LR = concentrazione inferiore al limite rilevabilità

* = concentrazione dell'aggiunta inferiore al 10% della concentrazione iniziale del campione

METALLI E SPECIE METALLICHE

Tabella 5b: Esempio di determinazioni analitiche in acque potabili mediante spettroscopia plasma (Martin et al., 1991)

Analita	Conc. iniziale (mg/L)	Conc. aggiunta (mg/L)	Recupero medio (%)	Scarto tipo	Conc. aggiunta (mg/L)	Recupero medio (%)	Scarto tipo
Ag	< LR	0,05	95	0,7	0,2	96	0,0
Al	0,185	0,05	98	8,8	0,2	105	3,0
As	< LR	0,05	108	1,4	0,2	101	0,7
B	0,023	0,1	98	0,2	0,4	98	0,2
Ba	0,042	0,05	102	1,6	0,2	98	0,4
Be	< LR	0,01	100	0,0	0,1	99	0,0
Ca	35,2	5,0	101	8,8	20,0	103	2,0
Cd	< LR	0,01	105	3,5	0,1	98	0,0
Co	< LR	0,02	100	0,0	0,2	99	0,5
Cr	< LR	0,01	110	0,0	0,1	102	0,0
Cu	< LR	0,02	103	1,8	0,2	101	1,2
Fe	0,008	0,1	106	1,0	0,4	105	0,3
Hg	< LR	0,05	103	0,7	0,2	100	0,4
K	1,98	5,0	109	1,4	20,0	107	0,7
Li	0,006	0,02	103	6,9	0,2	110	1,9
Mg	8,08	5,0	104	2,2	20,0	100	0,7
Mn	< LR	0,01	100	0,0	0,1	99	0,0
Mo	< LR	0,02	95	3,5	0,2	108	0,5
Na	10,3	5,0	99	3,0	20,0	106	1,0
Ni	< LR	0,02	108	1,8	0,2	104	1,1
P	0,045	0,1	102	13,1	0,4	104	3,2
Pb	< LR	0,05	95	0,7	0,2	100	0,2
Sb	< LR	0,05	99	0,7	0,2	102	0,7
Se	< LR	0,1	87	1,1	0,4	99	0,8
SiO ₂	6,5	5,0	104	3,3	20,0	96	1,1
Sn	< LR	0,05	103	2,1	0,2	101	1,8
Sr	0,181	0,1	102	3,3	0,4	105	0,8
Tl	< LR	0,1	101	3,9	0,4	101	0,1
V	< LR	0,05	101	0,7	0,2	99	0,2
Zn	0,005	0,05	101	3,7	0,2	98	0,9

< LR = concentrazione inferiore al limite rilevabilità

* = concentrazione dell'aggiunta inferiore al 10% della concentrazione iniziale del campione

Tabella 5c: Esempio di determinazioni analitiche in acque di scarico (a) mediante spettroscopia plasma (Martin et al., 1991)

Analita	Conc. iniziale (mg/L)	Conc. aggiunta (mg/L)	Recupero medio (%)	Scarto tipo	Conc. aggiunta (mg/L)	Recupero medio (%)	Scarto tipo
Ag	0,009	0,05	92	1,5	0,2	95	0,1
Al	1,19	0,05	*	*	0,2	113	12,4
As	< LR	0,05	99	2,1	0,2	93	2,1
B	0,226	0,1	217	16,3	0,4	119	13,1
Ba	0,189	0,05	90	6,8	0,2	99	1,6
Be	< LR	0,01	94	0,4	0,1	100	0,4
Ca	87,9	5,0	*	*	20,0	101	3,7
Cd	0,009	0,01	89	2,6	0,1	97	0,4
Co	0,016	0,02	95	3,1	0,2	93	0,4
Cr	0,128	0,01	*	*	0,1	97	2,4
Cu	0,174	0,02	98	33,1	0,2	98	3,0
Fe	1,28	0,1	*	*	0,4	111	7,0
Hg	< LR	0,05	102	1,4	0,2	98	0,5
K	10,6	5,0	104	2,8	20,0	101	0,6
Li	0,011	0,02	103	8,5	0,2	105	0,8
Mg	22,7	5,0	100	4,4	20,0	92	1,1
Mn	0,199	0,01	*	*	0,1	104	1,9
Mo	0,125	0,02	110	21,2	0,2	102	1,3
Na	236	5,0	*	*	20,0	*	*
Ni	0,087	0,02	122	10,7	0,2	98	0,8
P	4,71	0,1	*	*	0,4	*	*
Pb	0,015	0,05	91	3,5	0,2	96	1,3
Sb	< LR	0,05	97	0,7	0,2	103	1,1
Se	< LR	0,1	108	3,9	0,4	101	2,6
SiO ₂	16,7	5,0	124	4,0	20,0	108	1,1
Sn	0,016	0,05	90	3,8	0,2	95	1,0
Sr	0,515	0,1	103	6,4	0,4	96	1,6
Tl	< LR	0,1	105	0,4	0,4	95	0,0
V	0,003	0,05	93	0,9	0,2	97	0,2
Zn	0,160	0,05	98	3,3	0,2	101	1,0

< LR = concentrazione inferiore al limite rilevabilità

* = concentrazione dell'aggiunta inferiore al 10% della concentrazione iniziale del campione

(a) = effluenti primari da impianti di trattamento

APPENDICE 1

Definizioni

a) Limite di rivelabilità (LR)

Si definisce come limite di rivelabilità (LR) la concentrazione minima rivelabile di un determinato elemento, cioè la concentrazione minima per la quale si ottiene un segnale distinguibile dal rumore di fondo. I limiti di rivelabilità riportati in letteratura per ICP-AES risultano anche molto diversi, e ciò può dipendere sia dai diversi metodi con cui tali valori sono stati determinati, sia dalle differenti prestazioni analitiche della strumentazione utilizzata. Secondo la IUPAC, si definisce limite di rivelabilità (LR) quella concentrazione di analita che, alla lunghezza d'onda selezionata, produce un segnale d'intensità di emissione chiaro e distinto di ampiezza pari a tre volte lo scarto tipo delle fluttuazioni d'intensità del segnale di fondo. Col

termine "segnale di fondo" si intende il segnale ottenuto per concentrazioni dell'analita pari a zero. Il valore del limite di rivelabilità dipende, pertanto, sia dal potere di rivelabilità strumentale che dall'intensità e stabilità del segnale di fondo. Esso viene spesso utilizzato per valutare le prestazioni strumentali. In condizioni sperimentali ideali, la più bassa concentrazione di analita misurabile in una data matrice non deve essere inferiore a dieci volte il valore del limite di rivelabilità (LR).

b) Concentrazione equivalente al fondo (BEC)

Si definisce concentrazione equivalente al fondo (BEC, Background Equivalent Concentration) quella concentrazione d'analita che, alla lunghezza d'onda selezionata, produce un segnale d'ampiezza pari a quella del segnale di fondo. Il BEC dipende dal potere di rivelabilità dello strumento (coefficiente angolare della curva di taratura) e dall'intensità del segnale di fondo. Esso rappresenta quindi un parametro rapido di determinazione delle prestazioni strumentali. Informazioni analoghe sulla qualità delle prestazioni strumentali vengono fornite dalla misura del rapporto segnale/fondo (SBR, "Signal Background Ratio"), ovvero del rapporto tra il segnale netto dell'intensità di emissione prodotto ad una determinata lunghezza d'onda da una soluzione di riferimento dell'elemento in esame ed il corrispondente segnale di fondo. Il parametro SBR, contrariamente al BEC, viene riferito ad una determinata concentrazione di analita (generalmente 1 oppure 10 mg·L⁻¹).

c) Precisione a breve termine (CV%)

Uno dei parametri importanti per valutare se lo spettrometro sia in grado di effettuare una determinata misura, è la precisione a breve termine del segnale emesso durante tale misura, intesa come l'accordo tra misure dello stesso tipo, effettuate ripetutamente ed a breve distanza l'una dall'altra sul medesimo campione. La precisione a breve termine (CV%) viene determinata calcolando lo scarto tipo delle misure ripetute ed è espressa come percentuale del valore medio. La precisione massima si ottiene quando la concentrazione dell'analita è compresa tra 100 e 1000 volte il valore del limite di rivelabilità. In tali condizioni, ed assumendo un tempo di integrazione di 3 s, il valore CV% risulta compreso tra 0,2 e 0,5%. Per concentrazioni minori e comprese tra 10 e 100 volte il limite di rivelabilità, il CV% deve risultare inferiore o uguale al 5%. Per concentrazioni pari al limite di rivelabilità, il CV% risulta dell'ordine del 50%. Il livello di precisione a breve termine dello strumento, considerato accettabile per un determinato metodo analitico, viene definito con due valori CV% massimi ammissibili da accertare in corrispondenza del limite inferiore e del limite superiore del campo delle determinazioni analitiche. Tali valori possono variare in funzione del tipo di campione utilizzato, della concentrazione dell'elemento in esame e delle condizioni sperimentali, ma dovranno comunque essere compresi nell'intervallo tra il 5% e il 15% in corrispondenza del limite inferiore e tra l'1% e il 2% in corrispondenza del limite superiore delle determinazioni analitiche.

d) Precisione a lungo termine

Per verificare la stabilità nel tempo del segnale di emissione si determina lo scarto tipo di una serie di misure effettuate sullo stesso campione in un arco temporale esteso. Esso consente di controllare la validità delle determinazioni effettuate a tempi diversi, senza tarature successive fra una serie di misure e l'altra. La mancata stabilità strumentale in intervalli di tempo prolungati può essere risolta mediante verifica e correzione periodica delle procedure di taratura strumentale.

e) Linearità della curva di taratura

Le curve di taratura analitica hanno un andamento lineare su un ampio intervallo di concentrazione che si estende dal valore del limite di rivelabilità sino a concentrazioni superiori di quattro o cinque ordini di grandezza. Per la maggior parte degli elementi la linearità della curva è soddisfacente sino a valori di concentrazione dell'analita pari a 1000 mg L⁻¹. Una

buona linearità delle curve di taratura analitica rende il metodo più rapido perchè riduce al minimo le operazioni di diluizione del campione e, conseguentemente, il volume delle soluzioni occorrente per la taratura analitica.

APPENDICE 2

Raccomandazioni sull'uso in sicurezza di uno spettrometro a emissione al plasma

Lo spettrometro a emissione al plasma non è considerato uno strumento a rischio per l'operatore e tuttavia va utilizzato con le dovute precauzioni onde evitare possibili effetti nocivi dovuti ai fumi, al calore ed alle radiazioni ultraviolette emesse. Le sorgenti al plasma emettono infatti radiofrequenze e una intensa radiazione ultravioletta che deve essere opportunamente schermata. I fumi che accompagnano la decomposizione della soluzione iniettata nel plasma e le piccole quantità di ozono generate dalla radiazione ultravioletta devono essere rimossi dall'atmosfera del laboratorio installando sopra la zona di lavoro un opportuno sistema di aspirazione dotato di relativi filtri idonei all'intrappolamento delle emissioni prodotte. È inoltre consigliabile schermare la torcia dal lato dell'operatore in quanto le radiazioni ultraviolette emesse dal plasma possono essere dannose per la pelle e per gli occhi. In assenza di precisi accertamenti della pericolosità delle radiofrequenze in gioco, è sempre consigliabile mantenere a livelli quanto più bassi possibili le radiazioni emesse dal generatore e la potenza riflessa. Particolare cura è necessaria nella manipolazione di campioni di acque reflue o comunque biologicamente attive a causa della potenziale presenza di agenti patogeni. Si raccomanda l'adozione di comuni norme antinfortunistiche, nonché l'uso di guanti, occhiali e ausili di protezione personale.

3030. Determinazione di cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio) mediante cromatografia ionica

1. Principio del metodo

Il metodo è basato sulla determinazione simultanea di specie cationiche mediante cromatografia ionica. Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti mediante colonna di scambio cationico in base alla loro affinità per la fase stazionaria.

Il riconoscimento degli analiti, rivelati mediante conduttimetro in linea, viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione di soluzioni di riferimento. La concentrazione viene determinata confrontando l'area del picco con la curva di taratura dell'analita costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), alle acque trattate ed agli scarichi domestici ed industriali. Il campo di applicazione, utilizzando un volume di iniezione di 25 μL , è compreso tra 0,1 e 100 mg/L per calcio, tra 0,1 e 50 mg/L per magnesio, tra 0,1 e 30 mg/L per sodio e potassio, e tra 0,1 e 10 mg/L per ammonio.

Campioni che presentano concentrazioni più elevate possono essere analizzati dopo un'opportuna diluizione. Campioni aventi concentrazione inferiore al limite di applicabilità (0,1 mg/L) possono essere analizzati aumentando il "loop" di iniezione fino a 200 μL .

3. Interferenze e cause di errore

Sostanze con tempi di ritenzione simili a quelli degli analiti di interesse possono interferire con la determinazione, specie se presenti in elevate quantità. Questo tipo di interferenza, facilmente individuabile nei cromatogrammi per la presenza di picchi parzialmente sovrapposti, è dipendente dalla fase stazionaria e dalla forza dell'eluente. Ogni qual volta si verifichi un evento del genere, è necessario modificare la forza dell'eluente oppure cambiare il tipo di colonna, secondo le indicazioni delle case produttrici. In questo paragrafo vengono descritte le più comuni interferenze riscontrabili nelle analisi effettuate con i modelli più diffusi di colonne a scambio cationico.

Nel caso di campioni nei quali gli analiti siano vicini all'estremo superiore del campo di applicabilità, si possono avere interferenze tra i picchi degli analiti stessi. In questo caso è necessario ottimizzare la separazione per ottenere un fattore di risoluzione, $R > 1$. Una soluzione alternativa è la diluizione del campione stesso o la diminuzione del volume di iniezione. La risoluzione tra sodio e ammonio è problematica per la maggior parte delle fasi stazionarie in commercio, soprattutto quando il sodio è presente in quantità notevolmente superiori all'ammonio.

In funzione della selettività della colonna, il manganese, quando presente in concentrazioni dell'ordine di mg/L, può interferire col picco di magnesio e calcio. Questa situazione si può verificare ad esempio in acque lacustri anossiche o in acque di scarico.

In caso di presenza di sostanze organiche con elevata affinità per resine scambiatrici ioniche a base aromatica, come polifenoli, tensioattivi, acidi umici, può essere necessario purificare il campione mediante filtrazione su cartucce, a base di polivinilpirrolidone polimerizzato, re-

sine macroporose di divinilbenzene o equivalenti, in grado di trattenere selettivamente questo tipo di sostanze. La presenza di queste sostanze si evidenzia sul cromatogramma come disturbi o picchi molto allargati sulla linea di base, a carattere non periodico.

L'analisi frequente di campioni contenenti metalli disciolti può portare col tempo alla perdita delle caratteristiche di efficienza e risoluzione della colonna: è consigliabile purificare questo tipo di campioni mediante filtrazione su cartucce in grado di sequestrare metalli, disponibili commercialmente.

Per campioni contenenti particolato sospeso, si consiglia la filtrazione attraverso filtri da 0,45 μm prima dell'iniezione.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il prelievo del campione deve essere effettuato in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". A causa dei piccoli volumi analizzati, si deve prestare particolare cura nella manipolazione dei campioni al fine di non introdurre contaminazione negli stessi.

Sodio e potassio sono stabili in soluzione. Calcio e magnesio possono precipitare come carbonati. La concentrazione di ammonio può essere affetta dall'attività biologica del campione. Pertanto per conservare il campione è necessario acidificare con acido nitrico intorno a pH 3. I campioni devono essere analizzati nel minor tempo possibile dopo il prelievo (al più tardi entro 48 h per l'ammonio), mantenendo gli stessi fino al momento dell'analisi a 4°C. I recipienti utilizzati per la conservazione dei campioni devono essere necessariamente in materiale plastico, quali, ad esempio, polietilene.

5. Apparecchiature

5.1 Vetreria di laboratorio di classe A

5.2 *Cromatografo ionico*, costituito da pompa isocratica capace di fornire un flusso da 0,5 a 2,5 mL/min; rivelatore a conducibilità con compensazione della temperatura. "Loop" di iniezione da 20 a 200 μL .

5.3 Colonna di separazione a scambio cationico

Colonna impaccata con resine pellicolari a bassa capacità, funzionalizzate con gruppi solfonici o carbossilici, supportate su polimero a base aromatica, con relativa precolonna di fase analoga, in grado di dare una separazione efficiente dei picchi degli analiti. La colonna scelta deve essere in grado di fornire un'adeguata efficienza e risoluzione nella separazione dei picchi degli analiti: i valori accettabili dei parametri cromatografici (ad una concentrazione di 1 mg/L per ciascun analita) sono i seguenti:

fattore di capacità:	0,5 < k < 12
efficienza:	N > 2000 piatti teorici
fattore di risoluzione:	R > 1
fattore di asimmetria:	0 < A < 4

Il calcolo di tutti i parametri cromatografici della colonna deve essere effettuato almeno due volte l'anno; per matrici più complesse la verifica deve essere più frequente. Nel caso in cui la colonna non presenti più requisiti cromatografici sufficienti, si deve procedere al lavaggio e rigenerazione della colonna secondo le istruzioni della casa costruttrice, o alla sostituzione della medesima.

5.4 *Sistema di acquisizione dati*, mediante personal computer o integratore.

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere di grado analitico. Le soluzioni devono essere preparate con acqua ad elevata purezza, caratterizzata da conducibilità specifica $<0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ e filtrata su membrana da $0,2 \mu\text{m}$.

6.1 *Reattivi per la preparazione della miscela eluente secondo le indicazioni della casa produttrice della colonna (ad esempio acido metansolfonico, acido tartarico, ecc.)*

6.2 *Nitrato di calcio tetraidrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)*

6.3 *Nitrato di magnesio esaidrato ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)*

6.4 *Nitrato di potassio (KNO_3)*

6.5 *Nitrato di sodio (NaNO_3)*

6.6 *Solfato di ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)*

6.7 *Acido nitrico concentrato (HNO_3)*

6.8 *Soluzione eluente*

La soluzione eluente e la sua molarità devono essere scelte secondo le indicazioni della casa produttrice della colonna.

È consigliabile degasare l'eluente durante l'analisi. L'eluente deve essere preparato fresco ogni qual volta si inizi una sessione di analisi.

6.9 *Soluzioni di riferimento concentrate*

Preparare una serie di soluzioni concentrate di 1000 mg/L di analita, pesando i rispettivi sali conservati in essiccatore. Queste soluzioni, acidificate a pH 3 con acido nitrico e conservate a 4°C al buio in bottiglie di polietilene o polipropilene, sono stabili 6 mesi.

6.9.1 *Soluzione di riferimento concentrata di ammonio (1000 mg/L)*

Sciogliere in acqua 3,667 g di solfato di ammonio (6.6), precedentemente essiccato in stufa per almeno 30 min a 105°C , in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

6.9.2 *Soluzione di riferimento concentrata di calcio (1000 mg/L)*

Sciogliere in acqua 5,892 g di nitrato di calcio tetraidrato (6.2) in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

6.9.3 *Soluzione di riferimento concentrata di magnesio (1000 mg/L)*

Sciogliere in acqua 10,549 g di nitrato di magnesio esaidrato (6.3) in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

6.9.4 *Soluzione di riferimento concentrata di potassio (1000 mg/L)*

Sciogliere in acqua 2,586 g di nitrato di potassio (6.4), precedentemente essiccato in stufa per almeno 30 min a 105°C , in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

6.9.5 Soluzione di riferimento concentrata di sodio (1000 mg/L)

Sciogliere in acqua 3,698 g di nitrato di sodio (6.5), precedentemente essiccato in stufa per almeno 30 min a 105°C, in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua. In sostituzione delle precedenti, si possono usare soluzioni commerciali di opportuna concentrazione, purché in corso di validità e accompagnate da un certificato di analisi che consenta la riferibilità della misura a campioni primari.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Portare tutte le soluzioni di riferimento, i campioni, l'eluente e l'eventuale rigenerante a temperatura ambiente prima di iniziare ogni analisi. Poiché la temperatura influenza i parametri cromatografici, è preferibile mantenere la temperatura del laboratorio controllata durante lo svolgimento della taratura e delle successive analisi.

Accendere il cromatografo, impostare le condizioni strumentali di lavoro, lasciare stabilizzare il sistema per almeno 30 minuti, e controllare che la conducibilità sia stabile.

7.1.1 Condizioni cromatografiche

Le condizioni strumentali da controllare sono: il volume d'iniezione, la composizione dell'eluente, il flusso dell'eluente, la conducibilità di fondo, la pressione del sistema. È inoltre importante verificare che sia impostato sul rivelatore il fattore di compensazione della temperatura.

Nel caso di un soppressore chimico si deve definire e controllare anche il flusso del rigenerante.

7.1.2 Verifica della funzionalità strumentale

Raggiunte le condizioni d'analisi, deve essere verificata la perfetta funzionalità strumentale mediante l'iniezione di una soluzione di riferimento, a scelta all'interno dell'intervallo di lavoro. Bisogna verificare la risoluzione tra i picchi e la riproducibilità dei tempi di ritenzione (massimo scostamento ammissibile rispetto all'ultimo controllo dell'efficienza: $\pm 5\%$) dei singoli analiti. È necessario, inoltre, verificare mediante l'iniezione di un campione d'acqua ad elevata purezza (considerato come bianco) la presenza di eventuali interferenti dovuti al sistema.

7.2 Taratura

La scelta delle modalità di taratura dipende dall'intervallo di concentrazioni che si vuole analizzare con una singola taratura. Nel caso di sodio, potassio, calcio e magnesio, per intervalli di concentrazioni fino a due ordini di grandezza è possibile utilizzare curve di taratura lineari con almeno tre punti. A seconda della tipologia dei campioni può essere necessario coprire l'intervallo di misura con due rette di taratura.

Se si evidenzia uno scostamento dalla linearità ($R^2 < 0,999$, oppure variazione dei valori dei fattori di risposta¹, RF, più elevata del $\pm 5\%$ attorno al valore medio di RF), è consigliabile interpolare i punti dalle soluzioni di riferimento con una curva di taratura quadratica. Nel caso dell'ammonio, lo scostamento dalla linearità è più evidente e si consiglia quindi l'utilizzo di una regressione quadratica.

Per le tarature lineari è necessario preparare tre soluzioni di riferimento a concentrazioni cor-

¹ Il fattore di risposta RF può essere facilmente calcolato per ogni concentrazione delle soluzioni di riferimento come:
(Area del picco)/(concentrazione della soluzione di riferimento) = RF.

In caso di perfetta linearità della curva di taratura e di intercetta nulla i valori di RF sono uguali per ogni valore di concentrazione.

rispondenti ai due estremi ed al centro dell'intervallo di misura. Ad esempio, per sodio e potassio è possibile dividere l'intervallo di misura definito dall'intero campo di applicabilità del metodo (0,1-30 mg/L) in due intervalli (0,1-1; 0,5-30 mg/L); per ciascuno dei due intervalli si devono preparare ed iniettare tre soluzioni di riferimento (per l'intervallo 0,1-1 le soluzioni devono essere a concentrazione 0,1 mg/L; 0,5 mg/L; 1 mg/L). Ad esempio, per il magnesio è possibile dividere l'intervallo di misura (0,1-50 mg/L) in due intervalli (0,1-1; 0,5-50 mg/L); per ciascuno dei due intervalli si devono preparare ed iniettare tre soluzioni di riferimento (per l'intervallo 0,5-50 le concentrazioni delle soluzioni di riferimento devono essere 0,5 mg/L; 25 mg/L; 50 mg/L). Ad esempio, per il calcio è possibile dividere l'intervallo di misura (0,1-100 mg/L) in due intervalli (0,1-1; 1-100 mg/L); per ciascuno dei due intervalli si devono preparare ed iniettare tre soluzioni di riferimento (a concentrazione 1 mg/L; 50 mg/L; 100 mg/L per l'intervallo 1-100 mg/L).

Per l'ammonio sono accettabili curve di taratura lineari solo per un ordine di grandezza, dividendo l'intero campo di applicabilità del metodo (0,1-10 mg/L) in due intervalli (0,1-1; 1-10 mg/L); per ciascuno dei due intervalli si devono preparare ed iniettare tre soluzioni di riferimento (per l'intervallo 0,1-1 le soluzioni di riferimento devono essere a concentrazione 0,1 mg/L; 0,5 mg/L; 1 mg/L). Per le determinazioni su due ordini di grandezza con una sola taratura, è indispensabile ricorrere ad una regressione quadratica, calcolata con almeno cinque punti. Le soluzioni di taratura vanno scelte in corrispondenza del valore minimo, massimo, del 5, 10 e 50% dell'intervallo di misura (ad esempio per l'intervallo 0,1-10 mg/L le concentrazioni consigliate sono 0,1 mg/L; 0,5 mg/L; 1 mg/L; 5 mg/L e 10 mg/L).

La preparazione delle soluzioni di taratura multielemento, a partire dalle soluzioni concentrate da 1000 mg/L (6.9), deve essere eseguita aggiungendo accuratamente, in funzione della concentrazione degli analiti desiderati, volumi misurati di soluzioni concentrate in matraci tarati, portando a volume con acqua.

Le soluzioni di taratura a concentrazione bassa (≤ 1 mg/L) devono essere preparate giornalmente mentre quelle a concentrazione più elevata (> 1 mg/L) possono essere utilizzate per due settimane.

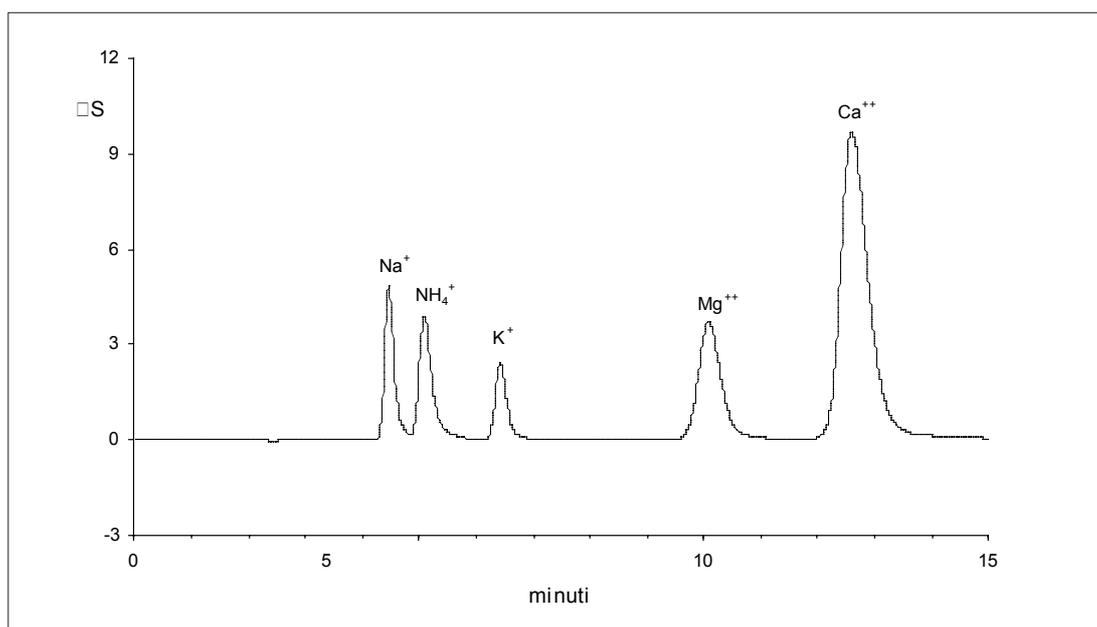


Figura 1: Esempio di cromatogramma di una soluzione di riferimento multipla di sodio, ammonio, potassio e magnesio 2 mg/L, calcio 10 mg/L. Volume di iniezione 50 μ L; eluente 20 mM acido metansolfonico; flusso 1 mL/min; colonna Dionex IonPac CS12A Analytical Column (4 mm); soppressore Cation Self-Regenerating Suppressor II.

Iniettare un'aliquota della prima soluzione di riferimento ed acquisire il cromatogramma. Il volume di iniezione deve essere uguale per soluzioni di riferimento e campioni. Quando si usa un sistema di iniezione con "loop", esso deve essere condizionato con almeno 3 volumi

di campione prima dell'iniezione. L'iniezione può essere effettuata con una siringa o un autocampionatore. Nel caso si usi una siringa di plastica, questa deve essere risciacquata con acqua deionizzata ed avvinata 2 volte con la soluzione d'analisi prima dell'iniezione. La stessa procedura deve essere adottata per le fiale dell'autocampionatore.

Ripetere l'operazione per le altre soluzioni in modo da costruire una curva di taratura. Verificare la curva di taratura, almeno ogni 25 campioni e alla fine della sessione di analisi, mediante l'iniezione di soluzione di riferimento di controllo avente concentrazione compresa nell'intervallo di lavoro.

Se il valore dell'area della soluzione di riferimento di controllo iniettato si discosta per $\pm 5\%$ dal valore dell'area della stessa soluzione di riferimento utilizzata per la curva di taratura, è necessario ripetere la taratura.

7.3 Determinazione

Iniettare un'aliquota del campione ed acquisire il cromatogramma. Per l'iniezione dei campioni bisogna attenersi alle stesse condizioni descritte per le soluzioni di riferimento al Paragrafo 7.2.

Il riconoscimento qualitativo dei cationi viene effettuato per confronto con i tempi di ritenzione delle soluzioni di riferimento di taratura. Nei casi dubbi è necessario assicurarsi della corretta attribuzione effettuando un'aggiunta nota dell'analita al campione e verificando che vi sia un aumento dell'altezza del picco cromatografico relativo.

Completata l'identificazione qualitativa dei picchi, si procede all'analisi quantitativa ricavando le concentrazioni dalla curva di taratura.

Nel caso la concentrazione del campione oltrepassi il limite superiore della taratura, utilizzare delle soluzioni di taratura a maggiore concentrazione nei limiti imposti dal campo di applicazione del metodo (vedi Capitolo 2). Per concentrazioni superiori si deve diluire il campione.

Campioni aventi concentrazione inferiore al limite di applicabilità (0,1 mg/L) possono essere analizzati aumentando il loop di iniezione fino a 200 μL . La preparazione delle soluzioni di riferimento e la taratura in questo intervallo di concentrazioni è però molto delicata; si consiglia di operare la taratura con cinque soluzioni di riferimento nell'intervallo 0,01-0,1 mg/L.

8. Calcoli

La concentrazione dei cationi nel campione si ricava dalla curva di taratura costruita per ciascun analita.

9. Qualità del dato

Il metodo è stato validato mediante un esercizio di interconfronto condotto da 11 laboratori italiani qualificati appartenenti ad enti pubblici e privati. Questo esercizio è stato effettuato analizzando tre campioni multicomponenti sintetici di acque di pioggia e acque superficiali (RIDEP-92, AQUACON-A97, AQUACON-B97), utilizzati in precedenti esercizi di interconfronto, e un campione certificato (acqua di pioggia artificiale NBS2694-II) fornito dal National Institute of Standards (NIST). Dall'analisi ANOVA dei dati ottenuti dai laboratori, dopo eliminazione degli "outlier" secondo procedure standardizzate, si sono ricavate la ripetibilità e la riproducibilità del metodo alle concentrazioni in esame in matrici sintetiche (Tab. 1).

L'accuratezza del metodo è stata dimostrata confrontando i valori medi di concentrazione per gli analiti, ottenuti nell'esercizio di interconfronto, coi valori attesi o certificati dei campioni (Tab. 2).

METALLI E SPECIE METALLICHE

Tabella 1: Risultati delle prove di validazione interlaboratorio: ripetibilità e riproducibilità. Media (X), deviazione standard della ripetibilità (s_r), deviazione standard della riproducibilità (s_R), limite di ripetibilità (r); limite di riproducibilità (R) espressi in mg/L e calcolati secondo le norme ISO 5725.

	n lab	n lab senza outlier	% outlier	X	s_r	CV	s_R	CV	$^a r$	$^b R$
Sodio										
NBS-II	7	6	14,3	0,40	0,015	3,8	0,021	5,3	0,042	0,059
RIDEP92	9	9	0	0,17	0,013	7,6	0,020	11,8	0,036	0,056
AQUACON-A97	7	5	28,6	2,19	0,032	1,5	0,069	3,2	0,090	0,190
AQUACON-B97	9	9	0	4,10	0,100	2,4	0,200	4,9	0,280	0,560
Ammonio										
NBS-II	6	6	0	0,91	0,045	4,9	0,063	6,9	0,130	0,180
RIDEP92	7	6	14,3	0,44	0,022	5,0	0,025	5,7	0,062	0,070
Potassio										
NBS-II	7	6	14,3	0,11	0,025	22,7	0,032	29,1	0,070	0,090
RIDEP92	9	7	22,2	0,24	0,014	5,8	0,023	9,6	0,039	0,064
AQUACON-A97	7	6	14,3	1,97	0,050	2,5	0,110	5,4	0,140	0,300
AQUACON-B97	9	9	0	2,30	0,170	7,3	0,180	7,9	0,480	0,520
Magnesio										
NBS-II	6	5	16,7	0,052	0,004	8,3	0,005	10,4	0,012	0,015
RIDEP92	8	7	12,5	0,100	0,007	7,0	0,010	10,0	0,020	0,028
AQUACON-A97	6	5	16,7	2,230	0,066	3,0	0,083	3,7	0,180	0,230
AQUACON-B97	9	9	0	5,200	0,160	3,1	0,200	3,8	0,450	0,560
Calcio										
NBS-II	5	5	0	0,067	0,022	32,8	0,037	55,2	0,062	0,10
RIDEP92	8	8	0	0,190	0,019	10,0	0,055	28,9	0,053	0,15
AQUACON-A97	7	7	0	23,6	0,770	3,3	0,830	3,5	2,200	2,30
AQUACON-B97	9	9	0	41,8	0,920	2,2	1,300	3,2	2,600	3,70

$^a r = 2,8 s_r$
 $^b R = 2,8 s_R$

METALLI E SPECIE METALLICHE

Tabella 2: Risultati delle prove di validazione interlaboratorio: accuratezza. Confronto tra l'intervallo di confidenza (CI = $X \pm r$), col valore certificato o atteso ($\mu \pm \sigma$) espressi in mg/L e calcolati secondo le norme ISO 5725.

	X	r	μ	σ
Sodio				
NBS-II	0,40	0,042	0,419	0,0015
RIDEP92	0,17	0,036	0,200	0,0100
AQUACON-A97	2,19	0,090	2,200	0,1000
AQUACON-B97	4,10	0,280	4,100	0,1000
Ammonio				
NBS-II	0,91	0,130	1,0*	-
RIDEP92	0,44	0,062	0,49	0,02
Potassio				
NBS-II	0,11	0,070	0,106	0,008
RIDEP92	0,24	0,039	0,290	0,010
AQUACON-A97	1,97	0,140	2,000	0,100
AQUACON-B97	2,30	0,480	2,400	0,100
Magnesio				
NBS-II	0,052	0,012	0,051	0,003
RIDEP92	0,100	0,020	0,100	0,010
AQUACON-A97	2,200	0,180	2,300	0,100
AQUACON-B97	5,200	0,450	5,100	0,100
Calcio				
NBS-II	0,067	0,062	0,049	0,011
RIDEP92	0,190	0,053	0,200	0,020
AQUACON-A97	23,600	2,200	24,000	0,400
AQUACON-B97	41,800	2,600	41,600	0,700

* valori indicativi non certificati

BIBLIOGRAFIA

ISO (1994): "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results", Method 5725, ISO, Geneva.

ISO (1998): "Water quality. Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water", Proposal for method ISO/DIS 14911, Geneva.

IUPAC (1995): "Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies", *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 331-343.

MOSELLO R., BIANCHI M., GEISS H., MARCHETTO A., MORSELLI L., MUNTAU H., SERRINI G., SERRINI LANZA G. & TARTARI G.A., (1993): "Italian network for the chemistry of atmospheric deposition, n. 10, Intercomparison 1/92", *Documenta Ist. Ital. Idrobiol.*, **40**, 49 pp.

MOSELLO R., BIANCHI M., GEISS H., MARCHETTO A., SERRINI G., SERRINI LANZA G., TARTARI G.A. & MUNTAU H., (1998): "AQUACON-MedBas Project, Subproject N°5 Freshwater analysis, Intercomparison 1/97", Joint Res, Centre European Commission, *Rep, EUR 18075 EN*, 66 pp.

YOUNDEN W.J. & STEINER E.H. (1975): "Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists", AOAC, Arlington, VA.

APPENDICE

1. Valutazione dei parametri cromatografici di una separazione

1.1 Valutazione del fattore di capacità k

Definendo un tempo di ritenzione corretto

$$t'_r = t_r - t_m$$

ove t_r è il tempo di ritenzione dell'analita e t_m il tempo necessario alla fase mobile per arrivare al rivelatore, si può calcolare il *fattore di capacità*:

$$k = t'_r / t_m$$

1.2 Valutazione del fattore di risoluzione R

La risoluzione R tra due picchi si calcola, in accordo con la Farmacopea statunitense (USP), secondo la seguente equazione:

$$R_{2,1} = \frac{2 \cdot (t_{R2} - t_{R1})}{(W_{2b} + W_{1b})}$$

$R_{2,1}$	è la risoluzione tra la coppia di picchi 2,1
t_{R1}	è il tempo di ritenzione, in secondi, del primo dei due picchi
t_{R2}	è il tempo di ritenzione, in secondi, del secondo picco
W_{1b}	è l'ampiezza alla base del primo picco, misurato in secondi sulla scala dei tempi
W_{2b}	è l'ampiezza alla base del secondo picco, misurato in secondi sulla scala dei tempi

W_{1b} , W_{2b} sono le ampiezze alla base del triangolo isoscele costruito sul picco Gaussiano, generato tracciando le tangenti ai punti di flesso (Fig. 1).

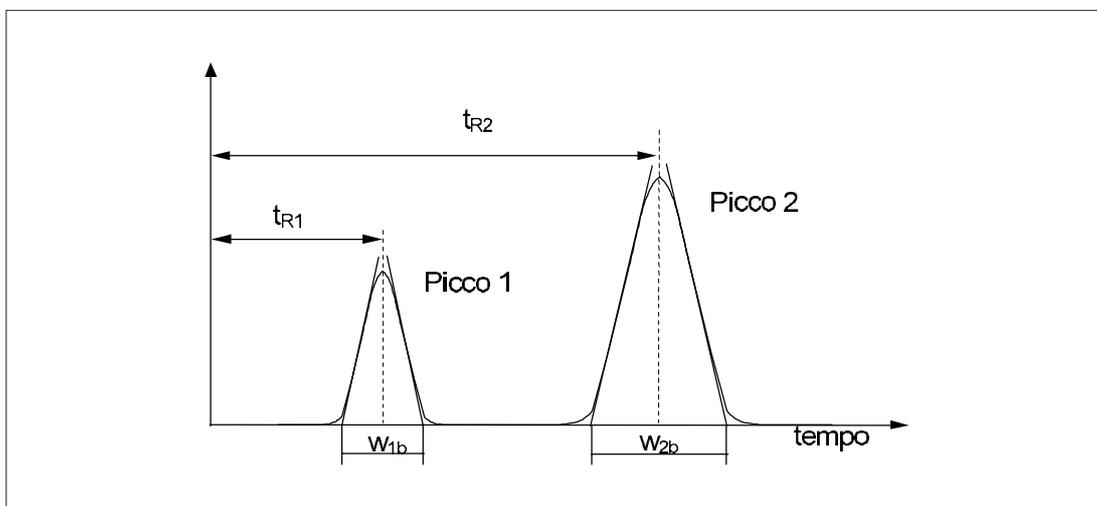


Figura 1: Rappresentazione grafica del calcolo della risoluzione R tra due picchi.

1.3 Valutazione dell'efficienza

L'efficienza della colonna può essere espressa in *numero di piatti teorici*, N , calcolati secondo la seguente equazione:

$$N = 16 (t_r/w_b)^2$$

dove:

t_r = tempo di ritenzione dell'analita;

w_b = ampiezza alla base del picco, misurato in secondi sulla scala dei tempi.

1.4 Valutazione del fattore di asimmetria A_s

La simmetria dei picchi viene espressa, quantitativamente, dall'equazione:

$$A_s = b/a$$

ove b e a sono le distanze della curva dalla verticale nel punto di massimo, misurate al livello del 10% dell'altezza del picco, rispettivamente dopo e prima del punto di massimo (Fig. 2).

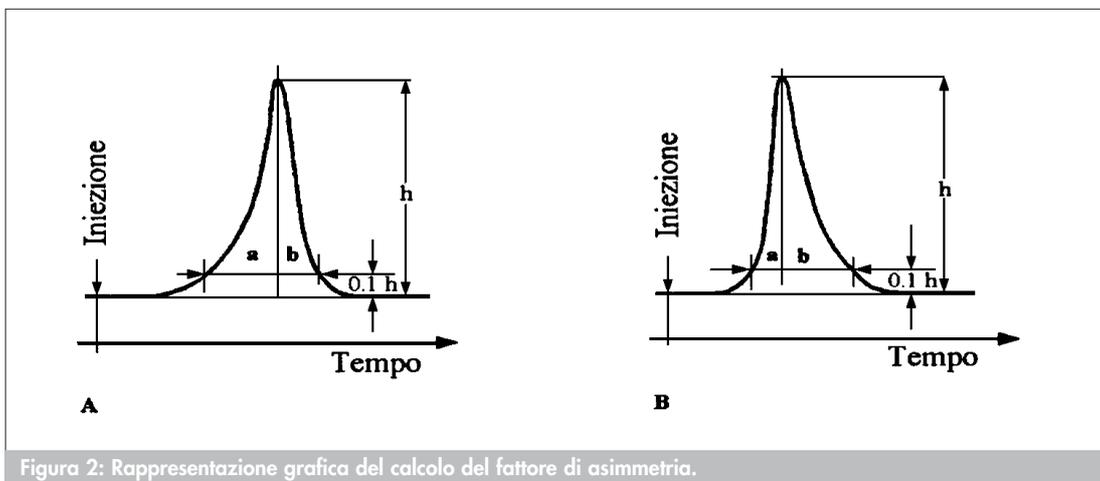


Figura 2: Rappresentazione grafica del calcolo del fattore di asimmetria.

3040. Metodi di preconcentrazione per la determinazione di metalli in tracce

I procedimenti analitici utilizzati per l'analisi degli elementi in tracce nelle acque superficiali incontaminate (dolci e di mare) e nelle acque sotterranee richiedono in alcuni casi uno stadio preliminare di preconcentrazione che permetta da un lato di aumentare sensibilmente il limite di rivelabilità e dall'altro di minimizzare gli effetti negativi dovuti a potenziali interferenti e alla matrice stessa.

I procedimenti di preconcentrazione descritti nel seguito (Metodo A - complessazione con ammonio pirrolidinditiocarbammato (APDC), estrazione del complesso con cloroformio ed estrazione di ritorno in ambiente acido; Metodo B - estrazione in fase solida mediante resina Chellex-100) sono di tipo generale e consentono di concentrare con rese soddisfacenti un numero elevato di analiti; altre procedure di preconcentrazione, applicabili all'analisi di particolari analiti, verranno descritte nelle sezioni specifiche ad essi relative. Tra queste la procedura modificata di estrazione con APDC per il tallio (Sezione 3290 Metodo B) e la procedura di coprecipitazione con idrossido ferrico descritta per il cromo (Sezione 3150 Metodo B4) e per il vanadio (Sezione 3310 Metodo B).

METODO A - Complessazione con ammonio pirrolidinditiocarbammato (APDC), estrazione con cloroformio ed estrazione di ritorno in ambiente acido

Il procedimento di preconcentrazione proposto consiste nella chelazione del metallo con ammonio pirrolidinditiocarbammato (APDC), successiva estrazione del complesso con cloroformio e riestrazione dalla fase organica con acido nitrico. L'analita in presenza di APDC viene trasformato in una specie non carica solubile nel solvente organico, per sostituzione delle molecole d'acqua ad esso coordinate con il gruppo legante. La successiva estrazione della fase organica in ambiente acido permette di eliminare i problemi causati dalla instabilità del complesso e di ottenere invece una soluzione acida stabile e conservabile per lungo tempo prima dell'analisi strumentale.

Questa tecnica, utilizzando condizioni di pH adeguati, consente di concentrare i più comuni metalli di interesse ambientale (Ag, Cd, Co, Cr(VI), Cu, Pb, Tl, Zn) con rese di estrazione dell'ordine del 50-100%. Il procedimento è caratterizzato da rapidità, semplicità ed elevati fattori di concentrazione.

Le rese di estrazione sono fortemente dipendenti dalle caratteristiche delle matrici analizzate (acque superficiali e acque estuarine); per questo motivo è indispensabile utilizzare il metodo delle aggiunte note.

A differenza dei metodi strumentali in via diretta, questo metodo, prevedendo una certa manipolazione del campione comporta rischi di contaminazione che vanno il più possibile contenuti anche prestando particolare attenzione alla purezza dei reattivi impiegati. Dovranno essere altresì seguite le norme precauzionali relative all'uso di sostanze organiche tossiche.

1. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla chelazione di ioni metallici con APDC, successiva estrazione del complesso con cloroformio e riestrazione dalla fase organica con acido nitrico. Poiché l'efficienza dell'estrazione del complesso Me-APDC e la solubilità del cloroformio in acqua sono legate alla conducibilità e alla temperatura, è necessario il ricorso alle aggiunte note. La complessazione e l'estrazione sono possibili in un ampio intervallo di pH; ma si preferisce ope-

rare tra pH 4 e 5 per avere una procedura utile contemporaneamente per più analiti ed una maggiore stabilità dei complessi. L'estrazione della fase organica in ambiente acido permette di ottenere una soluzione acida stabile e conservabile prima dell'analisi strumentale che può essere condotta in spettrometria di assorbimento atomico con fornetto di grafite (ETA-AAS) o in alternativa mediante spettrometria di emissione atomica al plasma (ICP-OES) oppure spettrometria di assorbimento atomico in fiamma (F-AAS).

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a matrici diverse incluse le acque superficiali e acque estuarine e consente dopo la preconcentrazione (generalmente si concentra di un fattore 50) la determinazione di bassi livelli di concentrazione (inferiori al $\mu\text{g/L}$) di Ag, Cd, Co, Cr (VI), Cu, Pb, Tl, Zn.

3. Interferenze e cause di errore

La maggior parte delle interferenze viene praticamente rimossa anche se l'estrazione lascia in soluzione diverse sostanze potenzialmente interferenti.

Il ricorso al metodo delle aggiunte note permette di effettuare delle determinazioni accurate e di minimizzare le interferenze di matrice, ed inoltre l'utilizzo del correttore di fondo (per ETA-AAS e F-AAS) consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polietilene o altro materiale caratterizzato da scarsa capacità di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente risciacquate con acqua ad elevato grado di purezza.

Per determinare soltanto il metallo disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo, su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e sottoposto a procedimento di estrazione. Se il procedimento di estrazione non può essere effettuato entro 24 ore è consigliabile acidificare il campione filtrato con HNO_3 fino a pH 2. Occorre comunque tenere presente che la stabilizzazione in ambiente acido può produrre alterazioni nella speciazione del cromo, favorendo una riduzione del Cr (VI) a Cr (III).

La concentrazione del metallo totale può essere ottenuta dalla somma del metallo solubile, più il metallo presente nella fase particolata.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'adottare tutte le precauzioni necessarie per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

Tutto il materiale utilizzato per le operazioni analitiche deve essere condizionato prima dell'uso come descritto al Capitolo 4 precedente.

5.1 Bottiglie di polietilene da 2 L

5.2 *Imbuti separatori da 1 L e da 100 mL, in vetro con rubinetto in teflon.*

5.3 *Matracci tarati in polietilene da 20 mL*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$) ad elevato grado di purezza.*

6.2 *Ammoniaca concentrata (NH_3 , $d=0,9$) ad elevato grado di purezza.*

6.3 *Cloroformio ($CHCl_3$, $d=1,48$) ad elevato grado di purezza.*

6.4 *Soluzione di Ammonio Pirrolidinditiocarbammato (APDC) all'1%*

Sciogliere 1 g di APDC in 100 mL di acqua. La soluzione, che ha un aspetto opalescente, è stabile per un tempo brevissimo e va quindi preparata nella quantità necessaria, al momento dell'uso. La soluzione, prima di essere adoperata, va estratta, almeno tre volte, con cloroformio (6.3) per eliminare impurezze metalliche presenti.

6.5 *Acido acetico glaciale (CH_3COOH , $d=1,05$) ad elevato grado di purezza.*

6.6 *Acetato di ammonio (CH_3COONH_4) ad elevato grado di purezza.*

6.7 *Soluzione tampone di acido acetico-acetato di ammonio*

Sciogliere 250 g di acetato d'ammonio (6.6) in 150 mL di acqua e aggiungere 600 mL di acido acetico (6.5). La soluzione può essere trattata in imbuto separatore da 1 L con 7 mL di APDC e 40 mL di cloroformio (6.3) allo scopo di estrarre e allontanare con la fase organica le impurezze di metalli presenti nei reattivi.

6.8 *Soluzione concentrata degli elementi presi in considerazione (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio. Le soluzioni per le aggiunte note si ottengono per diluizioni successive della soluzione concentrata (6.8). Preparare almeno tre soluzioni di riferimento nel campo di applicabilità del metodo.

7. Procedimento

7.1 *Preparazione del campione*

È opportuno trattare contemporaneamente almeno 3 campioni (per acque marine i campioni non devono essere dissimili in termini di salinità per più del 5‰). Portare un volume pari ad 800 mL di campione a pH 4-5 in imbuto separatore da un litro aggiungendo quantità opportune di ammoniaca (6.2), se il campione è stato preventivamente acidificato. È possibile estrarre volumi di campioni inferiori qualora i livelli di concentrazione degli analiti lo permettano; in tal caso è necessario ridurre proporzionalmente i volumi di reattivi impiegati. Aggiungere, successivamente, la soluzione tampone (6.7), 7 mL di APDC all'1% (6.4) e 20 mL di cloroformio (6.3). Agitare per 2 minuti, quindi lasciare stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare separatamente lo strato inferiore acquoso (servirà per la preparazione del bianco e del riferimento) e raccogliere interamente lo strato organico in un secondo im-

buto separatore da 100 mL contenente 10 mL di HNO_3 5 M. Ripetere l'estrazione (per ciascun campione) con 20 mL di cloroformio come descritto in precedenza avendo cura di unire lo strato organico a quello precedente nell'imbuto separatore da 100 mL. Quindi procedere all'estrazione di ritorno in ambiente acido agitando per 2 minuti l'imbuto separatore da 100 mL e lasciando stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare la fase acquosa nel matraccio da 20 mL (5.3) e portare a volume con acqua.

7.2 *Analisi con il metodo delle aggiunte note*

Le 3 fasi acquose rimaste negli imbuto da 1 L servono per la preparazione di bianchi e soluzioni a concentrazioni note.

- Preparazione bianco: aggiungere 20 mL di cloroformio (6.3) alle fasi acquose provenienti dalle precedenti estrazioni (7.1) agitando per 2 minuti. Quando le fasi si sono separate, recuperare gli strati organici ciascuno in un secondo imbuto separatore da 100 mL contenente 10 mL di HNO_3 5 M. Quindi procedere all'estrazione di ritorno in ambiente acido agitando per 2 minuti e lasciando stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare le fasi acquose nei matracci da 20 mL (5.3) e portare a volume con acqua.
- Preparazione delle soluzioni a concentrazioni note: agli strati acquosi già estratti per preparare i bianchi aggiungere concentrazioni crescenti degli analiti dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Ripetere quindi la doppia estrazione con cloroformio e l'estrazione di ritorno in ambiente acido (come descritto in precedenza) portando ad un volume finale di 20 mL.
- Determinazione analitica: Misurare quindi, utilizzando la tecnica spettrometrica prescelta, il segnale del campione, delle tre soluzioni di riferimento e dei bianchi dei reattivi, seguendo le indicazioni riportate nel metodo relativo al metallo di interesse, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. Si considerano accettabili i valori delle repliche che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. La concentrazione totale del metallo presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dall'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 10%.

9. **Qualità del dato**

Su campioni di acqua marina costiera si sono ottenuti coefficienti di variazione dell'ordine del 10-15%. Prove di recupero effettuate sugli stessi campioni hanno fornito rese superiori al 90%.

METODO B - Preconcentrazione mediante resina Chelex-100 per la determinazione di metalli in tracce in acque superficiali

Introduzione

Attualmente la determinazione diretta di metalli ai livelli riscontrabili nelle acque risulta possibile solo per un ristretto numero di elementi, nonostante esistano metodi di analisi caratterizzati da bassi limiti di rivelazione. Di conseguenza, nella maggior parte dei casi, occorre operare uno stadio di preconcentrazione che consenta da un lato un miglioramento della sensibilità di rivelazione e dall'altro un incremento della selettività, eliminando gli effetti negativi di specifici interferenti e/o della matrice stessa. Tra i vari metodi di preconcentrazione disponibili, quelli che utilizzano dei substrati solidi, supportanti o meno specifici reagenti, risultano molto indicati per l'alta selettività e semplicità d'uso.

Negli ultimi anni la ricerca relativa alla preparazione di resine con caratteristiche chelanti, in grado di fissare gli elementi in traccia direttamente dalla soluzione, ha incontrato un crescente interesse. La successiva eluizione delle specie metalliche trattenute dalla resina, consente di ottenere soluzioni analizzabili con tecniche spettroscopiche (ETA-AAS, ICP-OES, ecc.).

I gruppi funzionali chelanti maggiormente studiati sono quelli della dimetilgliossima, dei ditiocarbammati, della 8-idrossochinolina e dell'imminodiacetato. La caratteristica principale di questi gruppi funzionali è data dalla loro capacità di legare selettivamente i metalli di transizione a scapito di altre classi (ad esempio metalli alcalini e/o alcalino-terrosi), rendendo possibile la preconcentrazione contemporanea di più metalli da un unico campione.

La procedura descritta nel seguito prevede l'impiego del gruppo funzionale imminodiacetico (Fig. 1) per la preconcentrazione di metalli in tracce da acque superficiali, dolci e marine.

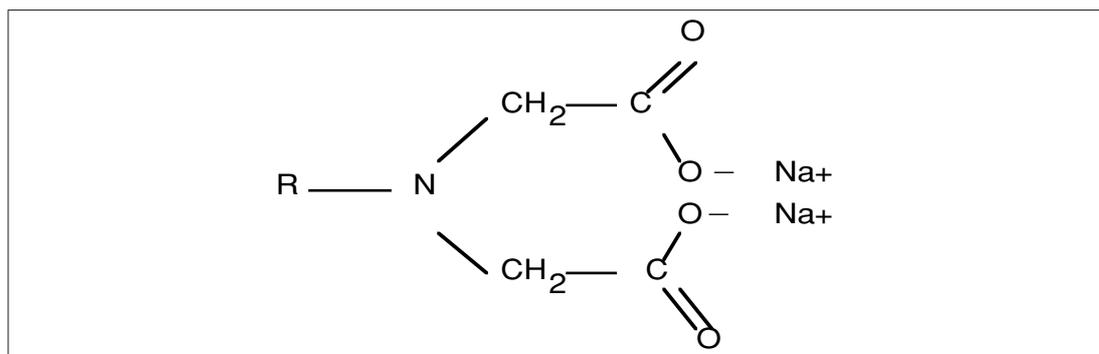


Figura 1: Gruppo chelante imminodiacetico.

Caratteristiche generali

Il gruppo chelante imminodiacetico è solitamente fissato su un supporto organico di tipo polimerico costituito da stirene e divinilbenzene, e prende il nome commerciale di Chelex-100 (Bio-Rad Lab.), di Dowex A1 (Dow Chemical Co.) e di Amberlite IRC-718 (Rohm & Haas Co.). Solitamente la resina chelante è fornita in forma Na^+ , tuttavia mediante opportuno trattamento è possibile convertirla in altre forme chimiche (esempio Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+).

La principale caratteristica di questa resina è l'elevata selettività verso i metalli pesanti rispetto a quelli alcalini ed alcalino-terrosi. La selettività della resina Chelex-100 verso i vari elementi, intesa come la sua affinità per un catione rispetto al catione di riferimento (Zn^{2+}), è la seguente:



Occorre tenere presente che l'ordine degli elementi nella serie e la capacità chelante della resina variano in funzione del pH, della forza ionica, della presenza di complessanti o di composti in forma colloidale.

1. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla chelazione di ioni metallici presenti nella fase disciolta di campioni acquosi superficiali, mediante resina Chelex-100 in forma NH_4^+ .

Successivamente, i metalli trattenuti dalla resina sono eluiti per mezzo di una soluzione acida (HNO_3) di opportuna concentrazione.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a campioni di acque naturali superficiali (dolci e marine) e consente la rivelazione di bassi livelli di concentrazione (inferiori, in molti casi al $\mu\text{g/L}$) di Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, ottenendo fattori di concentrazione pari a 100. Le determinazioni analitiche dei metalli considerati sono effettuate mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con fornello di grafite (ETA-AAS) o spettrofotometria di emissione atomica in plasma (ICP-OES).

3. Interferenze e cause d'errore

Matrici di acqua dolce e di mare non producono effetti negativi sull'efficienza di recupero dei metalli in tracce; tuttavia, modifiche dei fattori di recupero dei singoli analiti possono essere determinate dalla presenza di specie complessanti e colloidali.

4. Campionamento e conservazione del campione

Prelevare circa 1 L di campione d'acqua, precedentemente filtrato attraverso un filtro a membrana di policarbonato ($0,45 \mu\text{m}$), e introdurlo in una bottiglia di polietilene da 1 L, precondizionata (vedi Capitolo 5) e prepesata, contenente 6 mL di resina Chelex-100 (forma NH_4^+) e 10 mL di soluzione tampone di acetato di ammonio 1 M. Dopo il prelievo, la bottiglia viene ripesata, registrando il relativo peso su una tabella per il calcolo della concentrazione finale. Conservare a 4°C in attesa dell'estrazione dei metalli trattenuti (da effettuare entro una settimana dal prelievo).

5. Apparecchiature

Tutto il materiale in plastica utilizzato per le operazioni analitiche (bottiglie, imbuti separatori, colonne, matracci) deve essere condizionato prima dell'uso.

Il trattamento del materiale in plastica nuovo avviene mediante un lavaggio preliminare con detersivo liquido, abbondante risciacquo con acqua deionizzata, immersione per una giornata in una soluzione chelante (6.11) e successivo risciacquo con acqua deionizzata. Le bottiglie vanno lavate con acido nitrico diluito (1:10), conservate riempite di acido nitrico diluito (1:10), e, prima dell'uso, risciacquate con acqua deionizzata e poste ad asciugare.

Per le bottiglie e il materiale di plastica già utilizzati è sufficiente un lavaggio con acido nitrico diluito (1:10) e un risciacquo con acqua deionizzata.

5.1 *Bottiglie di polietilene da 1 L*

5.2 *Imbuti separatori da 1 L di polipropilene, con tappo e rubinetto.*

5.3 *Colonne in polipropilene da 10 mL graduate ($0,8 \times 4$ cm), dotate di tappo e setto poroso ($35 \mu\text{m}$) in polietilene.*

5.4 *Pompa ad acqua*

5.5 *Matracci in polietilene da 10 mL*

5.6 *Colonna cromatografica (2,5x20 cm) in vetro e setto poroso (35 μ m) in polietilene.*

6. Reattivi

I reattivi utilizzati devono essere di grado ultrapuro; l'acqua utilizzata per il risciacquo finale della vetreria e la preparazione delle soluzioni deve essere di elevata purezza (18 μ S/cm).

6.1 *Resina Chelex-100 (200/400 mesh) in forma Na⁺*

6.2 *Acido nitrico concentrato di grado ultrapuro (69%, d=1,42)*

6.3 *Soluzione diluita di acido nitrico (HNO₃ 2,5 M)*

Diluire a 500 mL con acqua, 80 mL di acido nitrico concentrato.

6.4 *Acido cloridrico concentrato (37%, d=1,18)*

6.5 *Soluzione di acido cloridrico diluito (HCl 6 M)*

Diluire a 1 L con acqua 500 mL di acido cloridrico concentrato.

6.6 *Soluzione di ammoniaca concentrata (32%, d=0,88)*

6.7 *Soluzione di ammoniaca diluita (NH₃ 1,7 M)*

Diluire a 1 L con acqua 100 mL di ammoniaca concentrata.

6.8 *Soluzione di ammoniaca diluita (NH₃ 2,5 M)*

Diluire a 500 mL con acqua 80 mL di ammoniaca concentrata.

6.9 *Acido acetico concentrato (100%, d=1,05)*

6.10 *Soluzione tampone di acetato di ammonio 1 M purificata (CH₃COONH₄, pH=6,0)*

In una bottiglia di polietilene da 1 L condizionata in precedenza (vedi Capitolo 5), porre 400 mL di acqua, 60 mL di acido acetico concentrato. Aggiungere ammoniaca concentrata sino ad ottenere un pH pari a 6,0. Portare a volume (1 L) con acqua, raffreddando la soluzione mediante immersione in un bagno ad acqua e ghiaccio ed agitare per alcuni minuti. Aggiungere infine 6 mL di resina Chelex-100.

Filtrare la soluzione prima dell'uso, su un filtro a membrana in policarbonato (0,45 μ m) precedentemente lavato, in sequenza, con: 50 mL di HCl 6 M, 50 mL di acqua, 10 mL di NH₃ 1,7 M e 50 mL di acqua.

6.11 *Soluzione chelante*

In una bottiglia di polietilene da 10 L introdurre EDTA sale bisodico biidrato (50 g), ammonio cloruro (16 g), NH₃ concentrata (100 mL), nero eriocromo T (una "spatolata") e acqua deionizzata per portare a volume a 10 L. La soluzione chelante può essere utilizzata per più lavaggi e ripreparata quando la colorazione passa dal celeste al rosa.

7. Procedimento

7.1 Conversione della resina

Pesare 52 g ($d=0,65$, circa 80 mL) di Chelex-100 in forma Na^+ e porli con una spatola di plastica nell'apposita colonna cromatografica. Fare passare 250 mL di HNO_3 2,5 M senza lasciare andare a secco la resina (si noterà una diminuzione di volume dovuta alla sostituzione dei gruppi Na^+ con gruppi H^+). Lavare con 100 mL di acqua e successivamente aggiungere, poco per volta, 250 mL di NH_3 2,5 M (si noterà un aumento di volume, dovuto alla sostituzione dei gruppi H^+ con i gruppi NH_4^+). Dopo aver lasciato sedimentare la resina, lavare con 200 mL di acqua, lasciando nella colonna gli ultimi 20 mL. Chiudere con il tappo la colonna e agitare ogni volta per risospingere la resina prima del suo prelievo. La resina così preparata può essere conservata nella stessa colonna per diversi mesi.

7.2 Preconcentrazione dei metalli disciolti

Porre in agitazione su slitta per 24 ore le bottiglie contenente i campioni, ad una velocità tale da permettere il completo mescolamento. Al termine delle 24 ore procedere all'eluizione dei metalli trattenuti dalla resina chelante. A tale scopo predisporre gli imbuto separatori e le colonne, collegandoli alla pompa ad acqua secondo lo schema riportato in Fig. 2. Trasferire il contenuto delle bottiglie negli imbuto separatori, utilizzando la pompa ad acqua per la completa eliminazione della fase liquida ed il recupero della resina nella colonna.

Il flusso di percolazione va regolato mediante opportuna apertura dei rubinetti ed evitando accuratamente che la resina vada a secco.

Lavare quindi la resina in sequenza con 10 mL di acqua e 25 mL di tampone acetato. Completato il lavaggio, staccare il sistema di aspirazione (pompa e relativi rubinetti) ed eluire con 10 mL di acido nitrico 2,5 M, raccogliendo quantitativamente per gravità l'eluato in matracci prepesati, posti sotto le colonne (Fig. 2). Ripesare i matracci alla fine dell'eluizione.

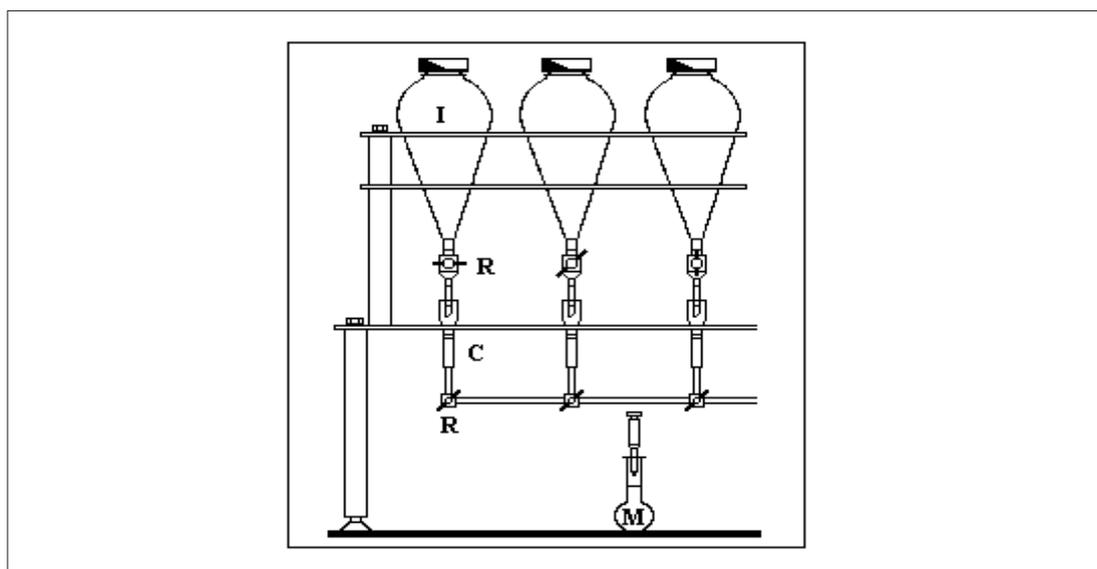


Figura 2: Rappresentazione dell'apparato sperimentale utilizzato per la preconcentrazione e l'eluizione dei metalli da campioni acquosi (I= imbuto separatore, C= colonna; M= matraccio; R= rubinetto).

7.3 Preparazione dei "bianchi" analitici

Per ogni lotto di campioni ($n= 4-8$), preparare almeno tre "bianchi" analitici preparati versando 6 mL di resina Chelex-100 e 10 mL di tampone acetato in una bottiglia di polietilene da 1 L e sottoponendoli alla procedura prevista per i campioni.

7.4 Determinazione analitica

Procedere alla determinazione analitica dei metalli negli eluati (campioni e relativi "bianchi") mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con fornetto di grafite e/o spettrofotometria di emissione atomica in plasma.

8. Calcoli

La concentrazione (C) del metallo presente in fase disciolta nel campione di partenza, espressa in $\mu\text{g/L}$, si ottiene applicando la seguente formula:

$$C = \frac{p_f \cdot C_c \cdot n - (\sum p_{b_i} \cdot C_{b_i})}{p_i \cdot n \cdot 1,074}$$

dove

C_c = concentrazione ($\mu\text{g/L}$) misurata nell'eluato;

C_{b_i} = concentrazione ($\mu\text{g/L}$) misurata nei "bianchi" analitici;

p_f = peso netto finale (g) dell'eluato;

p_i = peso netto (g) del campione prelevato;

p_{b_i} = peso netto (g) dei "bianchi" analitici ($b_i = b_1, b_2, \text{ecc.}$);

n = numero dei "bianchi" analitici;

1,074 = densità (g/mL) della soluzione nitrica eluente.

9. Qualità del dato

In Tab. 1 sono riportati i valori percentuali medi di resa di ritenzione (3 replicati) e i valori percentuali di resa di eluizione con HNO_3 2,5 M, ottenuti per alcuni elementi presenti a concentrazione nota, nella fase disciolta, in campioni di acqua di mare con il metodo in discontinuo.

Tabella 1: Rese di ritenzione e di eluizione per alcuni elementi presenti in fase disciolta in campioni di acqua di mare

Metallo	Resa di ritenzione (%)	Resa di eluizione (%)
Co	99,7 ± 0,5	92,8
Cd	98,4 ± 0,1	96,1
Fe	97,5 ± 0,3	89,7
Mn	89,8 ± 0,8	92,1
Ni	99,8 ± 0,1	94,9
Pb	99,5 ± 0,2	91,9
Zn	99,8 ± 0,2	91,2

Tabella 2: Valori sperimentali e certificati con materiale di riferimento NASS-1 (N.R.C. Canada)

Metallo	Me trovato ($\mu\text{g/L}$)	Me certificato ($\mu\text{g/L}$)
Co	0,0036 ± 0,0007	0,004 ± 0,001
Cu	0,122 ± 0,0180	0,099 ± 0,010
Fe	0,190 ± 0,0600	0,192 ± 0,036
Mn	0,025 ± 0,0130	0,022 ± 0,007
Ni	0,233 ± 0,0140	0,257 ± 0,027
Zn	0,170 ± 0,0680	0,159 ± 0,027

A titolo di esempio si riportano i risultati sperimentali riportati in letteratura relativi alla determinazione di alcuni metalli pesanti in un campione di riferimento certificato (NASS-1, NRC Canada) (Tab. 2) e all'efficienza di recupero di alcuni metalli aggiunti in quantità nota a campioni di acqua ultrapura e di acqua di mare con preconcentrazione in discontinuo mediante Chelex-100 (Tab. 3). I recuperi percentuali più elevati sono stati ottenuti con la prima matrice e i valori risultano superiori all'85%.

In Tab. 4 sono riportati i valori dei bianchi analitici e dei limiti di rivelabilità, ottenuti con la procedura di preconcentrazione descritta ed analisi successiva in assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica.

Tabella 3: Recupero (%) degli ioni di metalli (10 µg/L) aggiunti ad acqua di grado ultrapuro e ad acqua di mare mediante preconcentrazione con Chelex-100 (Boniforti et al., 1984)

Matrice	Co (II)	Cu (II)	Fe (III)	Mn (II)	Ni (II)	Zn (II)
Acqua ultrapura	98 ± 3	100 ± 3	95 ± 5	95 ± 5	100 ± 4	100 ± 10
Acqua di mare	92 ± 2,5	88 ± 3	90 ± 15	86 ± 2,5	95 ± 6	100 ± 5

Tabella 4: Valori dei "bianchi" analitici e dei limiti di rilevazione analitici

Metalli	Bianco analitico µg/L	Limite di rivelabilità ^(a) µg/L
Cd	<0,005	0,005
Co	<0,010	0,010
Cu	<0,020	0,020
Fe	0,21 ± 0,070	0,420
Mn	<0,010	0,010
Ni	<0,020	0,020
Pb	0,04 ± 0,03	0,140
Zn	2,89 ± 3,12	12,300

(a) = $x_b + 3 \sigma_b$

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-19/3-22.

BATLEY G.E. & FLORENCE T.M. (1976): "Determination of chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater", *Mar. Chem.*, **4**, 347.

BERMAN S.S., McLAREN J.W. & WILLIE S.N. (1980): " Simultaneous determination of five trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization", *Anal. Chem.*, **52**, 488-492.

BONIFORTI R., FERRAROLI P., FRIGIERI P., HELTAI D. & QUEIRAZZA G. (1984): "Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in sea water". *Anal. Chim. Acta*, **162**, 33-46.

BRULAND K.W., COALE K.H. & MART L. (1985): "Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper and lead: an intercomparison of voltammetric and atomic absorption methods", *Mar. Chem.*, **17**, 285-300.

DANIELSON L.G., MAGNUSSON B. & ZHANG K. (1982): "Matrix interference in the determination of trace metals by graphite furnace AAS after Chelex-100 preconcentration", *Atomic Spectroscopy*, **3**, 39-40.

FLORENCE T.M. & BATLEY G.E. (1975): " Removal of trace metals from seawater by a chelating resin", *Talanta*, **22**, 201.

KINGSTON H.M., BARNES I.L., BRADY T.J., RAINS T.C. & CHAMP M.A. (1978): "Separation of eight transition elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chem.*, **50**, (14), 2064-2070.

MIYAZAKY A. & BARNES R.M. (1981): "Complexation of some transition metals, rare earth elements, and thorium with a poly(dithiocarbamate) chelating resin", *Anal. Chem.*, **53**, 299-304.

PAKANLS P., BATLEY G.E. & CAMERON A.J. (1978): "The effect of surfactants on the concentration of heavy metals from natural waters on Chelex-100 resin", *Anal. Chim. Acta*, **99**, 333-342.

PAY S.C., CHEN T.C. & WONG G.T.F. (1990): "Maleic acid/ammonium hydroxide buffer system for preconcentration of trace metals from seawater", *Anal. Chem.*, **62**, 774-777.

RILEY J.P. & TAYLOR D. (1968): "Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry", *Anal. Chim. Acta*, **40**, 479.

STURGEON R.E., BERMAN S.S., DESAULNIERS J.A.H., MYKYTIUK A.P., McLAREN J.W. & RUSSELL D.S. (1980): "Preconcentration of trace metals from seawater for determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Talanta*, **27**, 85-94.

STURGEON R.E., BERMAN S.S., WILLIE S.N. & DESAULNIERS J.A.H. (1981): "Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline", *Anal. Chem.*, **53**, 2337-2340.

3050. Alluminio

L'alluminio, con un contenuto di circa l'8% nella crosta terrestre rappresenta il metallo più abbondante sulla Terra e il terzo elemento della litosfera dopo l'Ossigeno e il Silicio. Il minerale più importante per l'estrazione del metallo è la bauxite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). L'alluminio, allo stato metallico, trova notevole impiego nell'edilizia, nell'industria automobilistica, nell'industria alimentare e, per la sua buona conducibilità elettrica, in elettrotecnica. I sali di alluminio trovano applicazione nella depurazione delle acque, nella preparazione di prodotti cosmetici e farmaceutici. Nelle acque dolci superficiali è generalmente presente associato a colloidi organici, e la concentrazione indicata come valore di riferimento per acque fluviali è di 50 $\mu\text{g/L}$. Nell'acqua di mare è presente sia associato a colloidi che come idrossido $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e la sua concentrazione di riferimento è di 0,5 $\mu\text{g/L}$ in acque oceaniche. Concentrazioni disciolte leggermente più alte (1,5-3,5 $\mu\text{g/L}$) sono state riportate per il mar Mediterraneo. Criteri di qualità proposti da vari enti internazionali (ente di protezione ambientale canadese, US EPA, WRC-UK) forniscono per l'alluminio solubile un intervallo di valori (5-100 $\mu\text{g/L}$) per la protezione della vita acquatica e un valore di 200 $\mu\text{g/L}$ per le acque ad uso potabile. Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede un criterio di qualità di 200 $\mu\text{g/L}$ per le acque sotterranee.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

L'alluminio viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (protossido di azoto-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 309,3 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dell'alluminio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 50 mg/L. Per concentrazioni superiori a 50 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di alluminio pari a 1,0 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventual-

mente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti. L'aggiunta di sali di lantanio allo 0,1% consente di eliminare le interferenze da ionizzazione.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto l'alluminio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa dell'alluminio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di bruciatore standard per protossido d'azoto-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti specifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione di lantanio (1% La)*

6.3 *Soluzione concentrata di alluminio (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.4 *Soluzione diluita di alluminio (100 mg/L)*

Trasferire 10 mL della soluzione (6.3) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	309,3
Fenditura (nm)	0,7
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	protossido di azoto-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto al Paragrafo 7.1, costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione diluita (6.4), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di alluminio presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione dell'alluminio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da tre laboratori su campioni di acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di alluminio in modo da ottenere una concentrazione di 5,0 mg/L, hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio) · 100, compresi tra l'1,9% ed il 4,8% ed un'accuratezza compresa tra l'1% ed il 5%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di alluminio tali da realizzare una concentrazione finale di 4,5 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 4,2% ed un'accuratezza dell'8,4%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B – Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

L'alluminio viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 309,3 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dell'alluminio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 40,0 µg/L. Per concentrazioni superiori a 40 µg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di alluminio pari a 1,0 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 µg/L (volume iniettato: 25 µL di campione e 25 µL di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali ap-

plicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto l'alluminio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa dell'alluminio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.3 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .*

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbimento, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)

6.2 Soluzione concentrata di alluminio (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 Soluzione diluita di alluminio (2,0 mg/L)

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 Modificatore di matrice $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sciogliere 0,3455 g di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	309,3
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente	come da specifica
Volume del campione (μL)	25
Volume del modificante di matrice (μL)	25

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1500	40	20	300	
Atomizzazione	2600	0	5	0	*
Pulizia	2700	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura
HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)
T°C = temperatura impostata in °C
G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto
R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto al Paragrafo 7.1, costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornello di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale dell'alluminio presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione dell'alluminio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da quattro laboratori su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito i seguenti risultati:

Concentrazione attesa ($\mu\text{g/L}$)	5,0	20,0
Concentrazione trovata ($\mu\text{g/L}$)*	$6,9 \pm 3,6$	$14,8 \pm 6,0$
CV (%) intralaboratorio	18,0	4,7
CV (%) interlaboratorio	52,2	40,5
Accuratezza (%)**	38,0	26,0

* valor medio \pm scarto tipo

CV (%) = coefficiente di variazione; $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$

** Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. L'EPA in uno studio condotto tra dieci laboratori riporta per campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di $20,5 \mu\text{g/L}$, una precisione del singolo analista pari al 24%, una precisione totale del 21% ed un'accuratezza del 97%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO C – Determinazione spettrofotometrica con eriocromocianina R

1. Principio del metodo

Il metodo è basato sulla reazione dell'alluminio con il colorante eriocromocianina R. In soluzione acquosa a $\text{pH} = 6$ il complesso che si forma presenta un massimo di assorbimento alla lunghezza d'onda di 535 nm. L'assorbanza della soluzione è proporzionale alla concentrazione di alluminio.

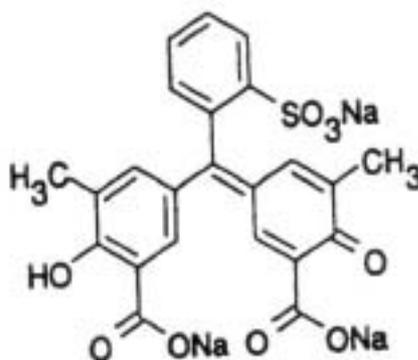


Figura 1: Formula di struttura dell'eriocromocianina R.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ad acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione 0,02 - 0,3 mg/L. Concentrazioni più elevate possono essere determinate mediante diluizione del campione.

3. Interferenze e cause di errore

Errori in difetto possono essere causati dalla presenza di fluoruri e polifosfati. Nel primo caso l'errore può essere evitato tenendo conto nel calcolo del peso dell'interferenza mostrato in Fig. 2, o mediante l'aggiunta alle soluzioni di riferimento della stessa quantità di fluoruro determinata preliminarmente sui campioni.

Nel secondo caso il metodo prevede un procedimento per evitare l'interferenza di fosfati complessi (7.2.2).

L'interferenza dovuta all'alcalinità è evitabile acidificando il campione fino al viraggio del metilarancio.

L'interferenza di ferro e manganese può essere eliminata aggiungendo una soluzione di acido ascorbico.

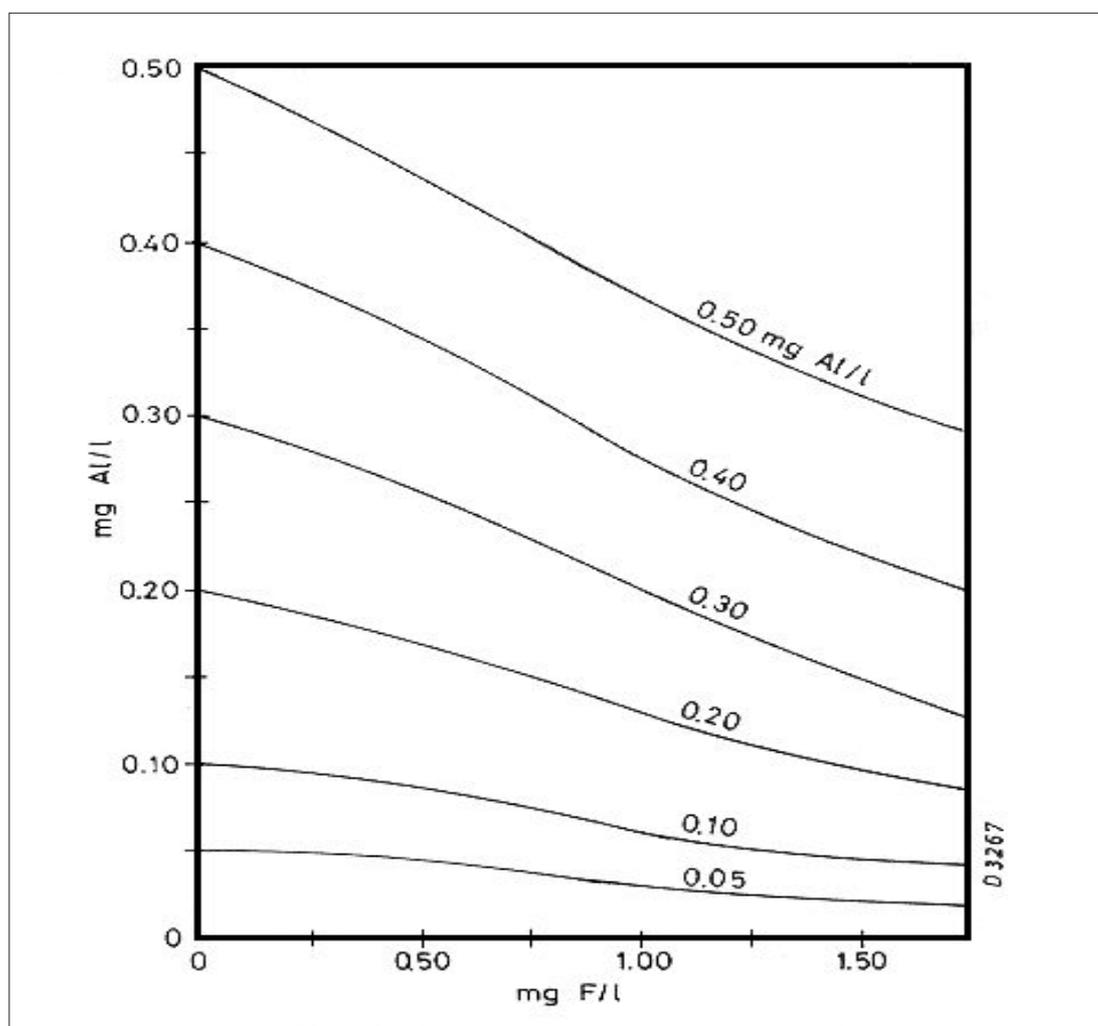


Figura 2: Curve di correzione per la stima dell'alluminio in presenza di fluoruri. Trovare il punto di intersezione tra i valori di concentrazione misurati di alluminio e fluoruri. Se il punto non cade direttamente in una delle curve, interpolare tra le due curve più prossime per trovare il "valore vero".

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione debbono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

In particolare i campioni debbono essere raccolti in recipienti di polietilene tenuti in bagno acido e poi sciacquati con acqua; le determinazioni debbono essere effettuate prima possibile. Se si deve procedere alla determinazione del solo alluminio solubile i campioni debbono essere filtrati attraverso una membrana avente una porosità di 0,45 μm .

Evitare materiali come carta, cotone o lana di vetro perché con il loro impiego si verifica la rimozione della maggior parte dell'alluminio solubile.

5. Apparecchiature

5.1 Normale attrezzatura di laboratorio

5.2 *Spettrofotometro* per misure alla lunghezza d'onda di 535 nm con celle aventi un cammino ottico di 1 cm o superiori.

5.3 *Vetreria*

Per evitare errori dovuti a materiale adsorbito sul vetro tutta la vetreria deve essere trattata con acido cloridrico 1+1 e sciacquata con acqua fino alla eliminazione completa dell'acido.

6. Reattivi

I reattivi e l'acqua debbono essere privi di alluminio.

6.1 *Soluzione concentrata di alluminio (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio. In alternativa, sciogliere 8,792 g di solfato di alluminio e potassio, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in acqua deionizzata e portare a volume a 500 mL con acqua.

6.2 *Soluzione diluita di alluminio (5 mg/L)*

Diluire 5 mL della soluzione concentrata di alluminio (6.1) a 1000 mL con acqua. Questa soluzione deve essere preparata al momento dell'uso.

6.3 *Soluzioni di acido solforico (H_2SO_4) 3 M e 0,02 N*

6.4 *Soluzione di acido ascorbico*

Sciogliere 0,1 g di acido ascorbico in acqua e portare a volume con acqua in matraccio tarato da 100 mL. Questa soluzione è stabile per un giorno.

6.5 *Tampone acido acetico-acetato*

Sciogliere 36 g di acetato di sodio, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in acqua, aggiungere 40 mL di soluzione di acido acetico 1 M e diluire a 1 litro con acqua.

6.6 *Soluzione concentrata di colorante*

Sciogliere 300 mg di eriocromocianina R ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}$) in circa 50 mL di acqua. Portare il pH da circa 9 a 2,9 con acido acetico 1+1 (sono necessari circa 3 mL) e diluire a 100 mL con acqua.

6.7 Soluzione diluita di colorante

Diluire 10 mL della soluzione concentrata di colorante a 100 mL con acqua. Questa soluzione è stabile 6 mesi.

6.8 Soluzione di indicatore metilarancio

6.9 Soluzione di EDTA 0,01 M

Sciogliere 3,7 g di sale disodico dell'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) in acqua e diluire a 1 litro con acqua.

6.10 Soluzione di idrossido di sodio NaOH 1 M

Sciogliere 4 g di idrossido di sodio in acqua e diluire a 100 mL con acqua.

6.11 Soluzione di idrossido di sodio NaOH 0,1 M

Prelevare 5 mL di questa soluzione e diluire a 50 mL con acqua.

7. Procedimento

7.1 Taratura

Preparare in matraccio tarato da 50 mL un bianco dei reattivi privo di alluminio e una serie di soluzioni di riferimento contenenti, ad esempio, 1 µg, 2 µg, 3 µg, 5 µg e 7 µg di alluminio prelevando 0,2 mL; 0,4 mL; 0,6 mL; 1,0 mL e 1,4 mL della soluzione diluita (6.2). Aggiungere acqua fino a un volume totale di circa 25 mL.

Aggiungere a ciascuna soluzione 1 mL di H₂SO₄ 0,02 N, 1 mL di soluzione di acido ascorbico e 10 mL di soluzione tampone. Mescolare dopo ogni aggiunta.

Con una pipetta graduata aggiungere 5 mL di soluzione diluita di eriocromocianina R e mescolare. Portare a volume con acqua, mescolare e attendere da 5 a 10 minuti (dopo 15 minuti il colore comincia a scomparire gradualmente). Misurare quindi l'assorbanza della soluzione alla lunghezza d'onda di 535 nm contro il bianco dei reattivi.

Costruire la curva di taratura riportando i µg di alluminio/50 mL di volume finale in ascissa e i valori di assorbanza in ordinata.

7.2 Determinazione

7.2.1 Determinazione in assenza di fluoruri e fosfati complessi

Porre 25 mL di campione (o una aliquota diluita a 25 mL) in un recipiente di porcellana, aggiungere qualche goccia di soluzione di metilarancio e titolare con soluzione di acido solforico 0,02 N fino al viraggio al rosa. Registrare la lettura e scartare il campione.

Trasferire due aliquote da 25 mL di uno stesso campione in matracci tarati da 50 mL, aggiungere a temperatura ambiente lo stesso volume di soluzione di acido solforico 0,02 N utilizzato per la titolazione precedente più 1 mL in eccesso. Ad una di queste aliquote aggiungere 1 mL di soluzione di EDTA allo scopo di complessare l'alluminio presente e compensare colore e torbidità nella misura spettrofotometrica.

Aggiungere ad ambedue le aliquote 1 mL di soluzione di acido ascorbico, 10 mL di soluzione tampone, 5 mL di soluzione di colorante mescolando dopo ogni aggiunta.

Portare a volume con acqua, mescolare e, dopo 5-10 minuti, misurare l'assorbanza del campione contro il bianco EDTA, come descritto al punto 7.1. Determinare la concentrazione di alluminio tramite la curva di taratura.

7.2.2 Determinazione in presenza di fosfati

Aggiungere 1,7 mL di soluzione di acido solforico 3 M a 100 mL di campione in una beuta da 200 mL. Scaldare almeno 90 minuti mantenendo la temperatura della soluzione appena sotto il punto di ebollizione fino ad avere un volume di circa 25 mL (in caso di volume minore aggiungere acqua).

Dopo aver raffreddato portare a pH 4,4 ($\pm 0,1$) con NaOH 1 M (6.10) e 0,1 M (6.11). Diluire a 100 mL con acqua, mescolare e utilizzare un'aliquota di 25 mL per la determinazione dell'alluminio (come in 7.1). Contemporaneamente effettuare una prova in bianco sottoponendo allo stesso trattamento 100 mL di acqua.

L'ortofosfato derivante dalla digestione acida, non interferisce fino a concentrazioni pari a 5 mg/L. Ove si conosca la concentrazione del fosfato si può operare, tenuto conto dell'elevata sensibilità del metodo su soluzioni diluite del campione in modo da portare il valore dell'interferente al di sotto del valore limite.

Quando la concentrazione del fosfato non è nota, al fine di verificare l'assenza della interferenza si consiglia di operare sul campione tal quale e su porzioni opportunamente diluite verificando se le risposte sono inversamente proporzionali alle diluizioni effettuate.

7.2.3 Determinazione in presenza di fluoruri

Misurare la concentrazione dei fluoruri impiegando il metodo descritto in questo manuale (Sezione 4100); utilizzare per la determinazione dell'alluminio la serie di curve della Fig. 2 oppure, in alternativa, riferirsi a soluzioni di riferimento, preparate in modo tale da avere la stessa concentrazione di fluoruro determinata sui campioni.

8. Calcoli

$$A = \frac{m}{V}$$

dove:

C = concentrazione ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) di Al;

α = quantità (μg) di alluminio nei 50 mL di volume finale;

V = volume (mL) di campione sottoposto ad analisi.

9. Qualità del dato

Prove di precisione effettuate su una serie di 5 campioni a concentrazione variabile di Al hanno fornito un coefficiente di variazione, [CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100], compreso tra il 2% e il 18%, con valori più alti per i campioni aventi concentrazione più basse, vicine al limite inferiore del campo di applicazione.

Per quanto riguarda l'accuratezza, su campioni cui sono state fatte aggiunte per ottenere 0,2 mg/L di alluminio sono stati ottenuti recuperi compresi tra il 95% e il 105%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-24 / 3-31.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21 - 22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

SHULL K.E. & GUTHAN G.R. (1967): "Rapid modified Eriochromo cyanin R method for determination of aluminium in water", *J. Amer. Water Works Ass.*, **59**, 1456.

UNICHIM (1995): "*Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)*", Manuale 177/1, Milano.

UNICHIM (1996): "*Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)*", Manuale 177/2, Milano.

3060. Antimonio

La concentrazione di antimonio nella crosta terrestre è di circa 0,2 ppm. In natura si trova allo stato di solfuro Sb_2S_3 , di triossido Sb_2O_3 , di tetrossido Sb_2O_4 e di tioantimonito Ag_3SbS_3 . Le principali fonti antropogeniche dell'elemento sono l'attività mineraria, metallurgica e l'uso di carbone quale combustibile. Tra gli impieghi più significativi si segnala la produzione di leghe metalliche basofondenti e considerevolmente dure. Viene impiegato, ad esempio, insieme a stagno e piombo in leghe per caratteri da stampa. È inoltre probabile che l'antimonio vada a sostituire, alla luce dei limiti più restrittivi imposti per il piombo dalla nuova direttiva europea concernente la qualità delle acque potabili, il piombo nelle leghe di saldatura utilizzate nelle reti acquedottistiche.

L'antimonio può essere presente in natura in diversi stati di ossidazione (+5), (+3), (0) e (-3) ma solo gli stati trivalente e pentavalente hanno importanza pratica. L'antimonio ha scarsa tendenza ad essere adsorbito sul particolato presente nelle acque. Essendo un elemento poco diffuso e poco indagato si hanno informazioni limitate sui livelli naturali dell'elemento nelle acque. Viene indicato come valore naturale di riferimento $1 \mu\text{g/L}$ per le acque fluviali e $0,2 \mu\text{g/L}$ per i sistemi marini.

Le informazioni sugli effetti dell'antimonio in ambienti acquatici sono scarse. La nuova direttiva europea, concernente la qualità delle acque potabili, recepita con D.Lgs. 31/2001, ha introdotto un limite più restrittivo per l'antimonio ($5 \mu\text{g/L}$). Obiettivi di qualità ancor più stringenti sono quelli previsti dal decreto del Ministero dell'Ambiente per la salvaguardia della laguna di Venezia ($1,0 \mu\text{g/L}$ per il bacino scolante; $0,6 \mu\text{g/L}$ e $0,2 \mu\text{g/L}$, valori imperativo e guida, rispettivamente, per la laguna).

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

L'antimonio viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a $217,6 \text{ nm}$ si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dell'antimonio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da $5,0$ a $50,0 \mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a $50 \mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di antimonio pari a $5,0 \mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo di $1,0 \mu\text{g/L}$ (volume iniettato: $25 \mu\text{L}$ di campione e $25 \mu\text{L}$ di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto l'antimonio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa dell'antimonio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.3 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .*

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato (d=1,40)*

6.2 *Soluzione concentrata di antimonio (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di antimonio (2,0 mg/L)*

Trasferire 200 µL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO₃ (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 *Modificatore di matrice (1000 mg/L palladio + acido citrico al 2%).*

Sciogliere una quantità opportuna di palladio nitrato (preferibile) o palladio cloruro in acido nitrico 0,05 M. Quindi aggiungere 2 g di acido citrico come agente riducente (preferibile) o acido ascorbico in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	217,6
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (µL)	25
Volume del modificante di matrice (µL)	25

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1100	20	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT	=	tempo in secondi della rampa di temperatura
HT	=	tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)
T°C	=	temperatura impostata in °C
G	=	flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto
R	=	attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto al Paragrafo 7.1, costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3) e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornetto di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di riferimento utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di antimONIO presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione di antimONIO nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1°, 2°, 3° aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da quattro laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata hanno fornito i seguenti risultati:

Concentrazione attesa ($\mu\text{g/L}$)	5,0	20,0
Concentrazione trovata ($\mu\text{g/L}$)*	$6,2 \pm 1,4$	$18,0 \pm 2,7$
CV (%) intralaboratorio	9,5	4,3
CV (%) interlaboratorio	22,6	15,0
Accuratezza (%)**	24,0	10,0

* valor medio \pm scarto tipo

CV (%) = coefficiente di variazione; $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$

** Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. L'EPA in uno studio condotto tra dieci laboratori riporta per campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di $6,7 \mu\text{g/L}$, una precisione del singolo analista pari al 26%, una precisione totale del 41% ed un'accuratezza del 64%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere, condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B - Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con formazione di idruri (HG-AAS)

1. Principio del metodo

L'antimonio viene determinato mediante spettroscopia di assorbimento atomico con generazione di idruri e lettura dell'assorbanza alla lunghezza d'onda di $217,6 \text{ nm}$ utilizzando due possibili configurazioni strumentali: "batch system" oppure "flow injection". Il metodo si avvale di una preriduzione chimica con potassio ioduro a temperatura ambiente in cui avviene la riduzione dell'antimonio (V) ad antimonio (III). Successivamente l'antimonio (III), ridotto dal sodio boroidruro a SbH_3 , viene vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa e quindi trasferito mediante un gas inerte nella cella di misura mantenuta ad una temperatura di 1000°C tramite un mantello riscaldante.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione e la speciazione dell'antimonio nelle acque superficiali, sotterranee e potabili nell'intervallo di concentrazione $1\text{-}10 \mu\text{g/L}$. Il limite di rivelabilità del metodo è stato calcolato effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di antimonio di $1,0 \mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco. Tale limite, espresso come tre volte lo scarto tipo delle dieci repliche, è risultato pari a $0,2 \mu\text{g/L}$.

3. Interferenze e cause di errore

Per determinare quantitativamente l'antimonio (V) è indispensabile sottoporre il campione ad un trattamento preliminare di preriduzione con potassio ioduro. L'acido nitrico utilizzato per mineralizzare il metallo associato alla fase particolata o a composti metallorganici eventualmente presenti non interferisce nella determinazione. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice nuova o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice. L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. L'acido fluoridrico interferisce nella determinazione dell'antimonio per concentrazioni $>0,5$ M. Tale interferenza può essere rimossa aumentando la concentrazione di acido cloridrico aggiunto ($>1,5$ M).

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polietilene o altro materiale caratterizzato da scarsa capacità di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HCl 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto l'antimonio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo, su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HCl (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione della concentrazione di antimonio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'adottare tutte le precauzioni necessarie per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, che consenta il montaggio del sistema "batch" e del sistema "flow injection", corredato di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici e possibilmente di sistema di intrappolamento dei vapori (vedi Appendice).

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Cella di misura in quarzo* con finestre di quarzo o altro materiale trasparente a $217,6$ nm. La cella di misura è fissata alla camera del bruciatore; negli strumenti moderni può essere riscaldata a una temperatura di 1000°C tramite un apposito mantello riscaldante.

5.4 *Sistema batch* (vedi figura 1)

5.5 *Sistema flow injection* (vedi figura 2)

5.6 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.7 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 Acido cloridrico concentrato ($d=1,19$)

6.2 Soluzione di preriduzione (KI 10%)

Sciogliere 10 g di KI in un matraccio di polietilene da 100 mL e portare a volume con acqua.

6.3 Soluzione di NaBH_4 al 3% in NaOH all'1% per sistema "batch".

Sciogliere 10 grammi di NaOH di grado ultrapuro in un matraccio di polietilene da 1 litro contenente circa 500 mL di H_2O ed aggiungere gradualmente e sotto agitazione 30 grammi di NaBH_4 , quindi portare a volume con acqua. La soluzione così preparata è stabile per circa una settimana se conservata a temperatura non superiore a 4°C .

6.4 Soluzione di NaBH_4 (0,2 %) in NaOH (0,05%) per sistema "flow injection".

Sciogliere 0,5 grammi di NaOH di grado ultrapuro in matraccio di polietilene da 1 litro contenente circa 500 mL di H_2O ed aggiungere gradualmente e sotto agitazione 2 grammi di NaBH_4 , quindi portare a volume con acqua. La soluzione così preparata è stabile per circa una settimana se conservata ad una temperatura non superiore a 4°C .

Nota: il sodio boroidruro libera idrogeno a contatto con acido, dovrà pertanto essere maneggiato con cura e conservato secondo le indicazioni del fornitore.

6.5 Soluzione di riferimento concentrata contenente 1000 mg/L di antimonio.

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento di antimonio ad elevato grado di purezza disponibili in commercio. Le soluzioni di riferimento per la taratura si ottengono per diluizioni successive della soluzione concentrata (6.5). Preparare almeno tre soluzioni di riferimento nel campo di applicabilità del metodo.

7. Procedimento

7.1 Preparazione del campione

Per determinare soltanto l'antimonio trivalente solubile, acidificare con HCl concentrato (6.1) fino ad avere una soluzione 0,3 M. In queste condizioni durante il processo di ossidoriduzione che porta alla formazione dell'idruro di antimonio (SbH_3) la forma pentavalente di antimonio non è ridotta e quindi non è determinata.

Per determinare l'antimonio totale solubile, $\text{Sb(III)} + \text{Sb(V)}$, è necessario sottoporre il campione ad una preriduzione con ioduro di potassio. Al campione acidificato secondo le modalità precedentemente indicate si aggiunge 1 mL della soluzione di ioduro di potassio (6.2) per ogni 10 mL di campione. In queste condizioni la forma pentavalente di antimonio viene ridotta immediatamente ad antimonio trivalente a temperatura ambiente. Il risultato analitico che si ottiene è riferito all'antimonio totale solubile espresso come somma dell'antimonio (III) e dell'antimonio (V).

7.1.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali con il sistema "batch"

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni ri-

portate nel manuale d'uso dello strumento. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi con il sistema "batch" (Fig. 1).

Lunghezza d'onda (nm)	217,6
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (mL)	10
Volume NaBH ₄ (mL)	5

Purge 1	20 sec	
Reazione (riduzione con NaBH ₄)	15 sec	lettura attivata
Purge 2	30 sec	
temp. cella	1000°C	

La fase "purge 1" ha lo scopo di eliminare dal campione composti volatili che possono interferire nella misura; per assicurare una eliminazione completa si può aumentare opportunamente la durata del "purge 1".

Durante la fase di reazione con NaBH₄ si forma SbH₃ che viene trasferito mediante un flusso di gas inerte (Ar) nella cella di misura.

La fase "purge 2" consente la pulizia del sistema e la sua preparazione alla lettura del campione successivo.

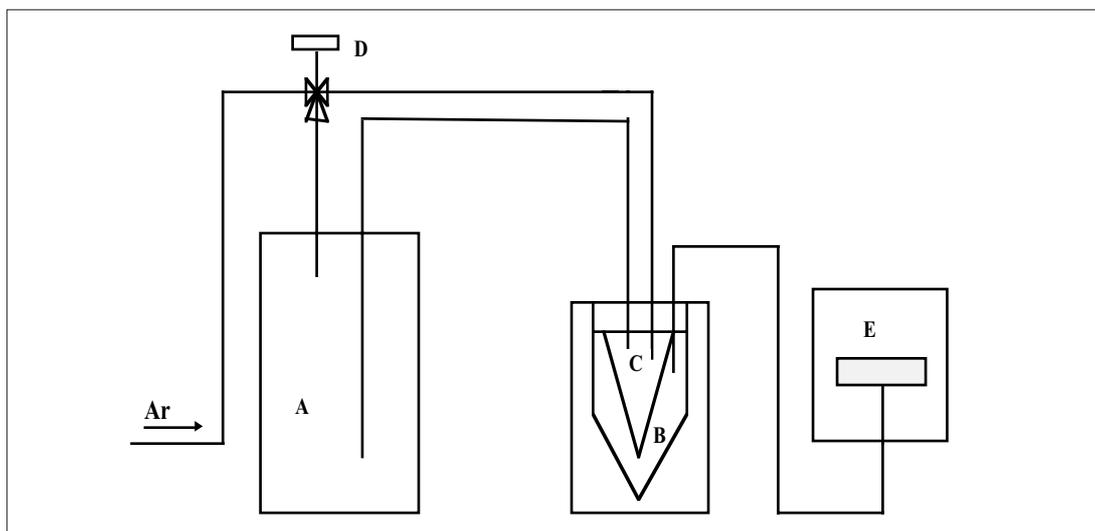


Figura 1: Esempio schematico del sistema "batch". A: recipiente del riducente; B: contenitore di reazione; C: cono di immissione del riducente; D: valvola multivie; E: cella di misura.

7.1.2 Ottimizzazione dei parametri strumentali con il sistema "flow injection"

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento. In Tabb. 1a-2a sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi con il sistema "flow injection" (Fig. 2).

Lunghezza d'onda (nm)	217,6
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume di campionamento (μL)	500
Temperatura cella ($^{\circ}\text{C}$)	1000
Flusso di argon (mL/min)	90
Flusso "carrier" (HCl) (mL/min)	10
Flusso riducente (NaBH_4) (mL/min)	6

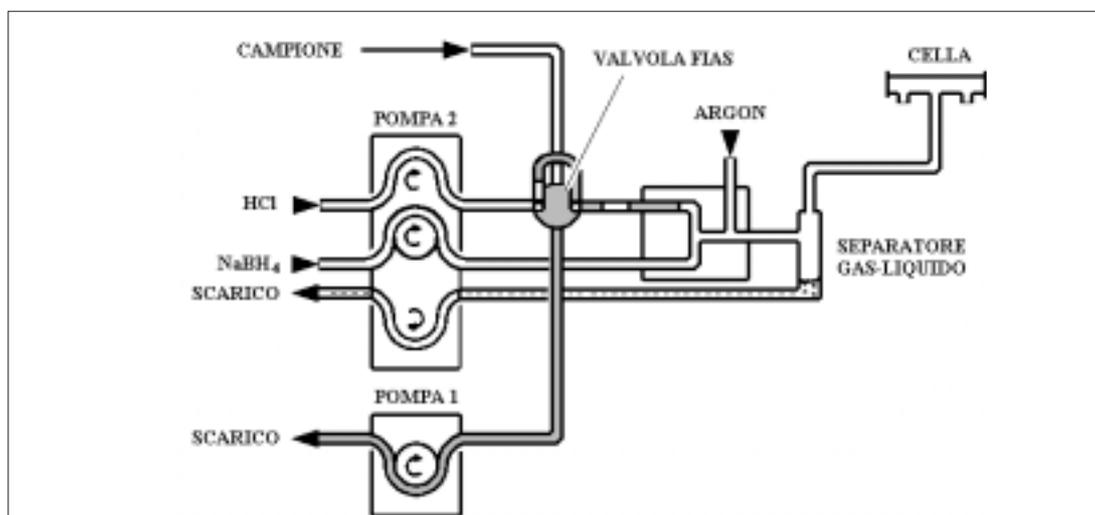


Figura 2: Esempio schematico del "Flow Injection System" (FIAS).

Tabella 2a: Condizioni operative tipiche per l'analisi dell'antimonio con il sistema "flow injection"

Stadio	t(s)	P1 (rpm)	P2 (rpm)	Posizione valvola	lettura
0	15	sì	sì	riempimento	
1	10	sì	sì	riempimento	
2	1	no	sì	iniezione	sì

t(s) = tempo in secondi; P1, P2 = pompa 1, pompa 2; rpm = giri/min

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto ai Sottoparagrafi 7.1.1 e 7.1.2 (nel caso che si adoperi, rispettivamente il sistema "batch" o "flow injection") costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione concentrata (6.5), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte. Effettuare il controllo sulla bontà della curva di taratura come riportato al Paragrafo 8.1. Quindi, eseguire l'analisi dei campioni provenienti dal trattamento descritto in (7.1) effettuando almeno tre repliche per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condi-

zioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ad intervalli regolari, da definire in funzione della stabilità della risposta strumentale, una soluzione di riferimento a concentrazione nota e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione proveniente dal trattamento descritto in (7.1) viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti di antimonio dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi, seguendo le indicazioni riportate in (7.2.1) avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di antimonio presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di lavoro in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco dei reattivi, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Ricavare quindi la concentrazione di antimonio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le quantità corrispondenti alla 1°, 2°, 3° aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da due laboratori, uno che ha utilizzato la procedura "batch" e l'altro la procedura "flow injection", su campioni di acqua deionizzata contenenti 0,5 $\mu\text{g/L}$; 1,0 $\mu\text{g/L}$; 2,0 $\mu\text{g/L}$; 5,0 $\mu\text{g/L}$ e 10,0 $\mu\text{g/L}$ di antimonio hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, entro il 5%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere, condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-24 / 3-31.

Decreto Interministeriale del 23/4/1998, concernente i requisiti di qualità delle acque e caratteristiche degli impianti di depurazione per la tutela della laguna di Venezia, in G.U. n.140, del 18/6/1998.

Direttiva 98/83/CE del 3 novembre 1998, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, in G.U. delle Comunità Europee, L330/32 del 5.12.98.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 9.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 313-316.

MARTIN J.M. & WHITFIELD D.M. (1983): "The significance of the river input of chemical elements to the ocean". In C.S. Wong et al. Trace Metals in Seawater, NATO Conf. Ser. IV, Plenum Press, 265-296.

UNICHIM (1996): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)", Manuale 177/2, Milano.

APPENDICE

Raccomandazioni sull'uso in sicurezza di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico con generatore di idruri

I vapori di antimonio prodotti a seguito della reazione con sodio boroidruro sono tossici e rappresentano, se inalati, un serio pericolo per l'operatore. Si consiglia pertanto di procedere ad un intrappolamento di tali vapori. Ciò si realizza attraverso un sistema a circolazione chiusa come quello riportato in Fig. 3. I vapori di antimonio vengono trasportati mediante un flusso di gas inerte (Ar) attraverso il tubo (d) nella cella di misura (A), chiusa all'estremità da finestre (f) costituite di materiale trasparente a 217,6 nm. Successivamente vengono convogliati tramite i tubi di collegamento (e) prima in una trappola di essiccazione (B) e poi in una trappola (C) contenente un filtro a carbone attivo che trattiene l'antimonio. L'uscita della trappola a carbone attivo (g) è collegata, tramite un tubo, ad una cappa aspirante provvista anch'essa di filtro a carbone attivo. Il carbone attivo deve essere sostituito periodicamente e sottoposto a smaltimento nel rispetto delle normative vigenti.

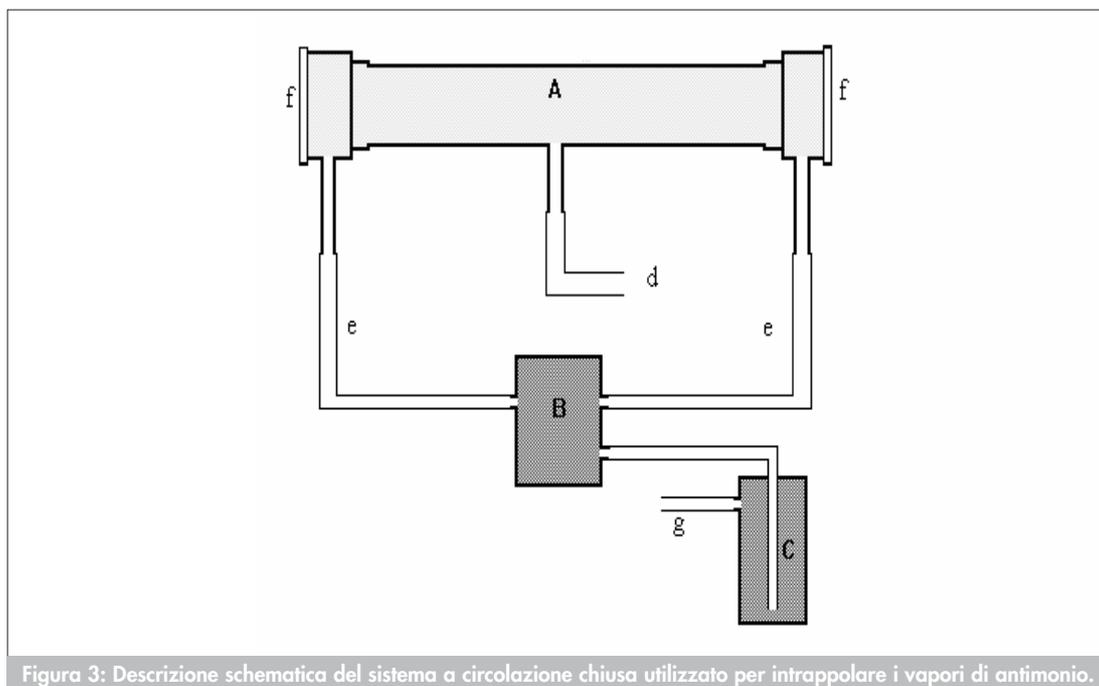


Figura 3: Descrizione schematica del sistema a circolazione chiusa utilizzato per intrappolare i vapori di antimonio.

3070. Argento

L'argento è un elemento raro; la sua abbondanza nella crosta terrestre è pari soltanto a 0,07 mg/kg. Il minerale più comune è il solfuro. L'argento viene utilizzato principalmente nella produzione di materiale fotografico e nell'industria elettrica ed elettronica.

L'argento può esistere in due stati di valenza: (0) e (I). In condizioni ossidanti la specie prevalente è l' Ag^+ , o per meglio dire il complesso $\text{AgCl}(\text{aq})$. Al di sotto di valori del potenziale redox di 0,4 V è stabile la specie $\text{Ag}(0)$ (Ag metallico) e per valori ossidoriduttivi ancora più bassi, e in presenza di ione solfuro, precipita l' Ag_2S . L'Ag (I) viene ridotto ad argento metallico dallo ione ferroso che si ossida a ione ferrico con conseguente diminuzione della solubilità dell'argento che può essere ulteriormente esaltata dalla coprecipitazione da parte dell'idrossido ferrico.

Per acque dolci incontaminate viene indicata una concentrazione di riferimento di 0,003 $\mu\text{g}/\text{L}$, mentre per le acque di mare il valore è di circa un ordine di grandezza più basso.

L'argento non è elemento essenziale ed esercita effetti tossici sugli organismi acquatici già a basse concentrazioni. Criteri di qualità proposti da vari enti internazionali (ente di protezione ambientale canadese, US EPA, WRC-UK) forniscono per l'argento solubile un intervallo di valori (0,1-0,9 $\mu\text{g}/\text{L}$) per la protezione della vita acquatica e un valore di 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ per le acque destinate al consumo umano.

Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede un criterio di qualità di 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ per le acque sotterranee.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

L'argento viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 328,1 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dell'argento in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 10,0 $\mu\text{g}/\text{L}$. Per concentrazioni superiori a 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di argento pari a 0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (volume di campione iniettato: 25 μL). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto l'argento disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa dell'argento totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.3 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .*

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di argento (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 Soluzione diluita di argento (2,0 mg/L)

Trasferire 200 µL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO₃ (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	328,1
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (µL)	25

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	600	30	20	300	
Atomizzazione	2200	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura
 HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)
 T°C = temperatura impostata in °C
 G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto
 R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto al Paragrafo 7.1, costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte. Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione in-

feriore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornetto di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di argento presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione dell'argento nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in triplicato da tre laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti $1,0 \mu\text{g/L}$ e $25,0 \mu\text{g/L}$ di argento hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $\text{CV} (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, pari, rispettivamente, a 9,3% e 1,8%.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato delle misurazione e il valore di riferimento accettato. Su campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di $8,5 \mu\text{g/L}$ lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 34% ed un'accuratezza del 20%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recen-

ti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".
Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B - Determinazione previa concentrazione dell'analita ed analisi in spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

L'argento viene determinato in assorbimento atomico con fornetto di grafite alla lunghezza d'onda di 328,1 nm dopo un doppio processo di estrazione-concentrazione. In una prima fase l'argento viene complessato a pH=4,0 con pirrolidinditiocarbammato d'ammonio (APDC) e il complesso estratto in cloroformio.

Successivamente il complesso viene riportato in una fase minerale più stabile per estrazione dalla fase organica con HNO₃ 7,5 M.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dell'argento in campioni di acque naturali nell'intervallo di concentrazione da 0,01 a 1,0 µg/L. Concentrazioni più elevate possono essere determinate direttamente senza ricorrere al trattamento di preconcentrazione (vedi metodo A).

3. Interferenze e cause di errore

Vale quanto riportato al Capitolo 3 del metodo A. I cloruri non interferiscono fino a concentrazioni di 5000 mg/L.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie scure di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO₃ 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Dati i bassi livelli di concentrazione in cui il metodo opera, lo stesso è rivolto essenzialmente alla determinazione dell'argento disciolto, ottenibile dopo filtrazione immediata del campione attraverso un filtro di policarbonato da 0,45 µm.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 Normale vetreria di laboratorio

Tutta la vetreria deve essere preventivamente lavata con acido nitrico diluito (1+9) e accuratamente risciacquata con acqua distillata ad elevata purezza.

5.2 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.3 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.4 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.5 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.6 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

5.7 *pHmetro*, corredato possibilmente di elettrodo combinato.

5.8 *Apparato di filtrazione sotto vuoto o sotto pressione e filtri in policarbonato da 0,45 μm*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Acido acetico glaciale*

6.3 *Acido Acetico 1:1*

Versare 25 mL di acido acetico (6.2) e 25 mL di acqua distillata in matraccio tarato da 50 mL.

6.4 *Soluzione concentrata di ammoniaca (30% NH_3 , $d=0,89$)*

6.5 *Ammonio pirrolidinditiocarbammato (APDC) all'1% $\left(\frac{\text{P}}{\text{V}}\right)$*

Sciogliere 250 mg di APDC in 25 mL di acqua distillata.

6.6 *Ammonio acetato 2 M ($\text{pH}=5,4\pm 0,1$)*

Versare 600 mL di acqua distillata in un matraccio da 1 L. Aggiungere 115 mL di acido acetico glaciale ultrapuro (6.2) e agitare. Aggiungere lentamente 148 mL di soluzione concentrata di ammoniaca (6.4). Agitare e portare a volume. Controllare il pH.

6.7 *Cloroformio puro per assorbimento atomico*

6.8 Soluzione concentrata di argento (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.9 Soluzione di argento a concentrazione intermedia (10,0 mg/L)

Trasferire 1 mL della soluzione (6.8) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore scuro caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.10 Soluzione diluita di argento (100 $\mu\text{g/L}$)

Trasferire 1 mL della soluzione (6.9) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione va preparata giornalmente.

7. Procedimento

7.1 Dosaggio del campione

Trasferire 200 mL di campione in un imbuto separatore, portare il pH a 4,0 con ammonio acetato 2 M (6.6). Aggiungere 0,5 mL di APDC all'1%, agitare vigorosamente per 3-4 minuti, aggiungere 5 mL di cloroformio ed agitare nuovamente per 2 minuti. Lasciare riposare la fase organica e quindi trasferirla in una provetta di vetro pulita da 20 mL. Ripetere l'estrazione una seconda volta, recuperare la fase organica e aggiungerla alla precedente. Aggiungere alla provetta 500 μL di HNO_3 concentrato per distruggere il complesso APDC-Ag, prelevare 25 μL della fase acquosa che si stratifica nella parte superiore della provetta, ed iniettarli direttamente nel fornetto applicando le condizioni operative riportate nel metodo A.

7.2 Taratura

È consigliabile operare con il metodo delle aggiunte, (anche se alcune prove hanno dimostrato che le assorbanze di riferimenti interni ottenuti per aggiunta dell'analita al campione sono in ottimo accordo con quelle relative a soluzioni di riferimento esterne). Suddividere il campione in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1 del metodo A, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di argento presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La re-

gressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da tre laboratori su campioni di acque superficiali addizionate con 0,025 µg/L e 0,05 µg/L di argento hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, entro il 9% e un'accuratezza entro il 22%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-24/3-31.

BRULAND W.K. & COALE K.H. (1985): "Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper and lead: an intercomparison of voltammetric and atomic absorption methods", *Mar. Chem.*, **17**, 285-300.

FLEGAL A.R., SAÑUDO-WILHELMY S.A. & SCELFO G.M. (1995): "Silver in the eastern Atlantic Ocean", *Mar. Chem.*, **49**, 315-320.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

SMITH G.J. & FLEGAL A.R. (1993): "Silver in San Francisco Bay estuarine waters", *Estuaries*, **16**, (3A), 547-558.

UNICHIM (1996): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)", Manuale 177/2, Milano.

3080. Arsenico

L'arsenico è ampiamente distribuito nella crosta terrestre con una concentrazione media di 1,8 mg/kg. Gli usi principali dell'arsenico riguardano la fabbricazione del vetro, la produzione di leghe con rame e zinco e la produzione di semiconduttori. Composti dell'arsenico sono anche utilizzati in medicina veterinaria, come pesticidi e come conservanti per il legno. La fusione e l'arrostimento di minerali contenenti solfuri e la combustione di combustibili fossili (specialmente carbone) sono tra i processi principali che rilasciano arsenico, ma non vanno trascurati i processi di erosione naturale.

L'arsenico è presente in natura in quattro stati di ossidazione (+5, +3, 0, -3), mentre nelle acque naturali si presenta sotto le forme di arsenito (+3), arseniato (+5) e derivati organici. Il rapporto tra le forme arsenito e arseniato è funzione delle condizioni redox presenti e del pH. È anche possibile la metilazione biologica di composti inorganici di arsenico con la conseguente formazione di trimetilarsina, $(\text{CH}_3)_3\text{As}$, e acido dimetilarsenico, $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$.

Tra gli elementi metallici è uno dei più mobili sia nell'idrosfera che nell'atmosfera.

Per acque dolci incontaminate viene indicata una concentrazione di riferimento di circa 1 $\mu\text{g/L}$, mentre per le acque di mare il valore è leggermente più elevato, 1,2 $\mu\text{g/L}$.

Le differenti forme di arsenico hanno non solo comportamenti chimici diversi ma anche differenti tossicità e modalità di interazione con gli organismi acquatici.

Criteri di qualità proposti da vari enti internazionali (ente di protezione ambientale canadese, US EPA, WRC-UK) forniscono per la protezione della vita acquatica un intervallo di valori compresi tra 25 e 50 $\mu\text{g/L}$ per l'arsenico disciolto totale.

Per le acque destinate al consumo umano la direttiva europea, recepita con D.Lgs. 31/2001, ha abbassato il limite e fissa una concentrazione massima ammissibile di 10 $\mu\text{g/L}$; alcune fonti ritengono comunque tale valore ancora non sufficientemente protettivo per la salute umana.

Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede criteri di qualità diversificati in funzione degli usi (10 $\mu\text{g/L}$ per le acque sotterranee; 10-100 $\mu\text{g/L}$, in funzione dei trattamenti chimico-fisici previsti, per le acque superficiali destinate alla potabilizzazione; 50 $\mu\text{g/L}$ per le acque idonee alla vita dei pesci).

METODO A - Determinazione mediante assorbimento atomico con formazione di idruri (HG-AAS)

1. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla reazione di As (III) con sodio boroidruro per formare l'idruro di arsenico (AsH_3). Poiché nelle acque naturali e di scarico l'arsenico può essere presente oltre che come As (III) anche come As(V), specie che non dà reazione con il sodio boroidruro, è necessario convertire preliminarmente tutte le forme di arsenico ad As (III). In assenza di forme organiche, la riduzione da As (V) a As (III) può effettuarsi con HCl 4 M in presenza di KI; qualora si sospetti la presenza di specie organiche di arsenico è necessario sottoporre il campione ad un procedimento di mineralizzazione ossidativa per portare tutte le forme del metallo a As (V) e quindi ridurle a As (III).

Successivamente l'arsenico (III), ridotto dal sodio boroidruro a AsH_3 , viene vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa e quindi trasferito mediante un gas inerte nella cella di misura mantenuta ad una temperatura di 1000°C tramite un mantello riscaldante (Fig.1).

Dalla misura del segnale di assorbanza a 193,7 nm si ricava la concentrazione mediante

confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dell'arsenico nelle acque naturali (dolci e di mare), sotterranee, potabili e di scarico nell'intervallo di concentrazione compreso tra 0,5 e 10 $\mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a 10 $\mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di arsenico di 0,5 $\mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,1 $\mu\text{g/L}$.

3. Interferenze e cause di errore

L'acido nitrico utilizzato per mineralizzare il metallo associato alla fase particolata o a composti metallorganici eventualmente presenti non interferisce nella determinazione. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice. L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti.

La maggior parte delle interferenze viene praticamente eliminata poiché l'idruro di arsenico volatile viene allontanato in fase gassosa, lasciando in soluzione le sostanze potenzialmente interferenti. Non si hanno interferenze significative da parte di altri elementi, almeno ai livelli di concentrazione normalmente riscontrabili nelle acque. Molti metalli (Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Mo, Ag, Se) impediscono l'ottenimento di rese quantitative nello sviluppo dell'arsina a livelli di concentrazione superiori di 100 volte in peso rispetto all'arsenico presente.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polietilene o altro materiale caratterizzato da scarsa capacità di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HCl 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto l'arsenico disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo, su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HCl (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo.

La concentrazione di arsenico totale può essere ottenuta dalla somma delle frazioni solubili di arsenico (III) e arsenico (V) e della frazione particolata, analizzate separatamente, oppure effettuando un trattamento di mineralizzazione del campione tal quale, (ad esempio sottoponendo il campione acidificato con HNO_3 a mineralizzazione in forno a microonde) (vedi Sezione 3010).

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'adottare tutte le precauzioni necessarie per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, che consenta il montaggio del sistema a sviluppo di idruri, corredato di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici e possibilmente di sistema di intrappolamento dei vapori (vedi Appendice).

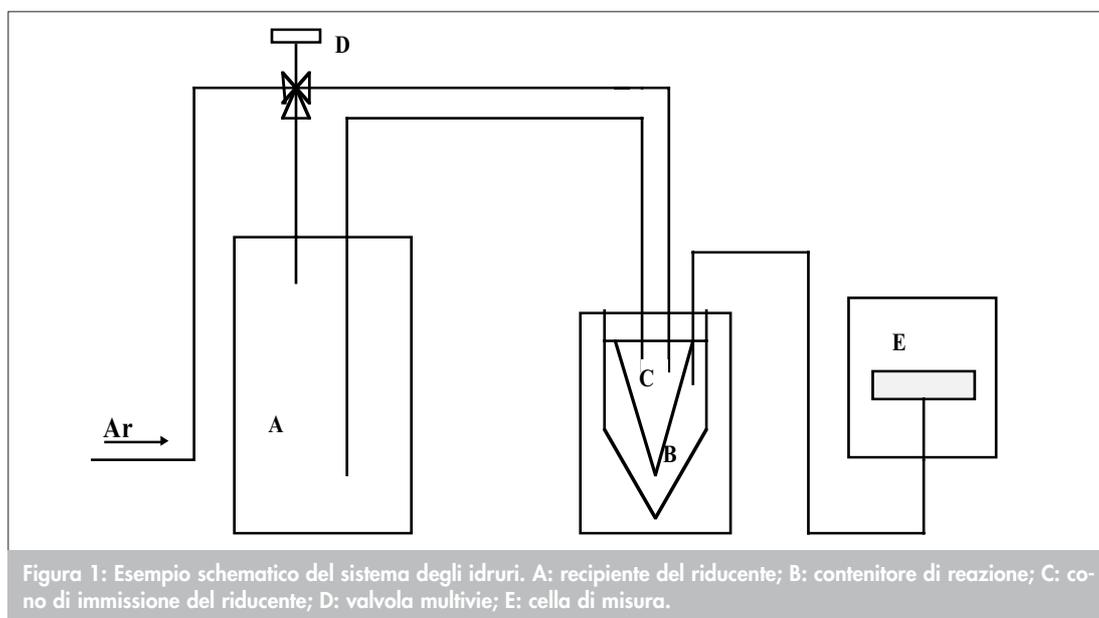
5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Cella di misura in quarzo* con finestre di quarzo o altro materiale trasparente a 193,7 nm. La cella di misura è fissata alla camera del bruciatore e riscaldata ad una temperatura di 1000°C tramite un apposito mantello riscaldante.

5.4 *Sistema "batch automatizzato"* (vedi Fig. 1) o *sistema manuale* (vedi Fig. 2)

5.5 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.6 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*



6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido cloridrico concentrato ($d=1,19$)* ad elevato grado di purezza.

6.2 *Soluzione di ioduro di potassio al 10%*

Sciogliere 10 g di KI in un matraccio di polietilene da 100 mL e portare a volume con acqua.

6.3 *Soluzione di NaBH_4 al 3% in NaOH all'1%*

Sciogliere 10 grammi di NaOH di grado ultrapuro in matraccio di polietilene da 1 litro contenente circa 500 mL di H_2O ed aggiungere gradualmente e sotto agitazione 30 grammi di

NaBH_4 , quindi portare a volume con acqua. La soluzione così preparata è stabile per circa una settimana se conservata a temperatura non superiore a 4°C .

Nota: il sodio boroidruro libera idrogeno a contatto con acido, dovrà pertanto essere maneggiato con cura e conservato secondo le indicazioni del fornitore.

6.4 Soluzione concentrata di arsenico (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento di arsenico ad elevato grado di purezza disponibili in commercio. Le soluzioni per la curva di taratura si ottengono per diluizioni successive della soluzione concentrata (6.4). Preparare almeno tre soluzioni di riferimento nel campo di applicabilità del metodo.

6.5 H_2SO_4 ($d=1,84$)

6.6 HNO_3 ($d=1,40$)

6.7 Soluzione di KMnO_4 5% ($\frac{P}{V}$)

6.8 Soluzione di cloridrato di idrossilammina 1,5%

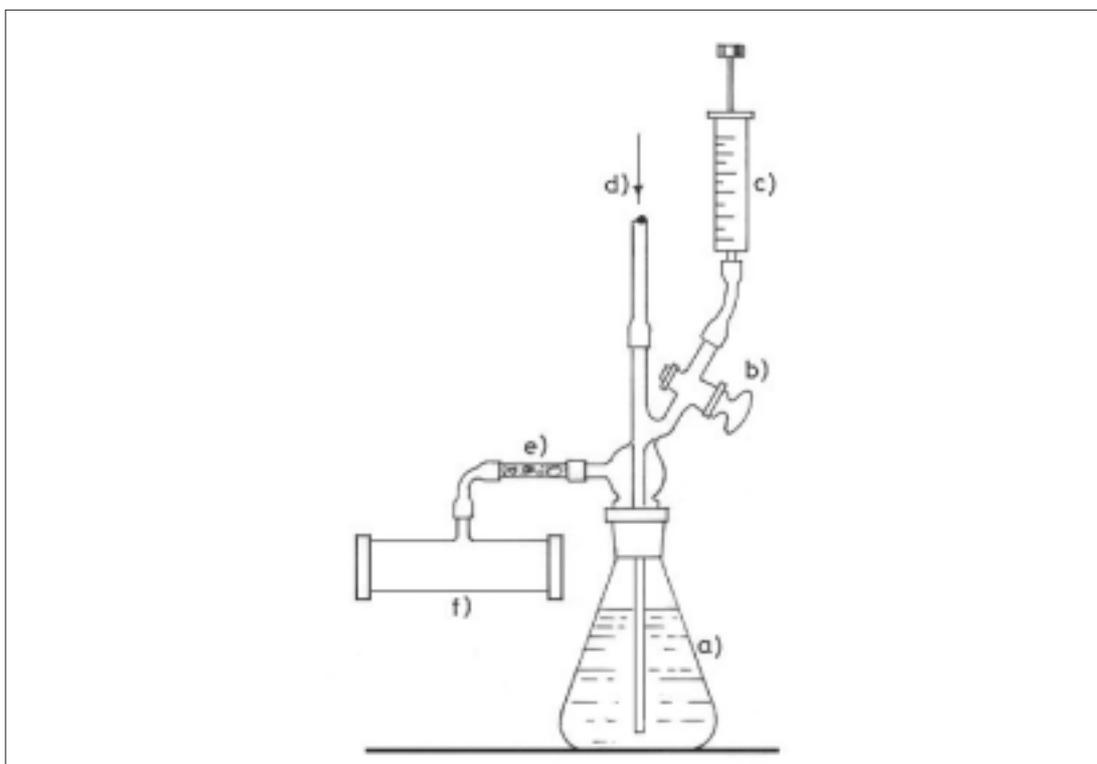


Figura 2: Esempio di generatore per lo sviluppo dell'arsina: a) beuta dove avviene la riduzione; b) rubinetto e tubo di immissione del reattivo; c) siringa di plastica; d) tubo di ingresso dell'argon; e) tubo depuratore contenente acetato di piombo (*); f) cella di misura.

(*) Soluzione di acetato di piombo (su lana di vetro). Sciogliere 10 g di acetato di piombo triidrato $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ in 100 mL di acqua.

Questa soluzione viene utilizzata per preparare la lana di vetro all'acetato evitando di impregnarla eccessivamente per impedire che un eccesso di reattivo possa gocciolare nella beuta di reazione.

7. Procedimento

7.1 Preparazione del campione

Per determinare l'arsenico totale solubile [As (III) + As (V)] è necessario sottoporre il campione ad una preriduzione con KI in presenza di HCl 4 M. A 10 mL di campione acidificato secondo le modalità precedentemente indicate aggiungere 1 mL di KI (6.2) e lasciar reagire per almeno 1 h a temperatura ambiente. In queste condizioni la forma pentavalente di arsenico viene ridotta a arsenico (III). Il risultato analitico che si ottiene è riferito all'arsenico totale solubile espresso come somma dell'arsenico (III) e dell'arsenico (V).

Qualora l'arsenico debba essere determinato in acque fortemente inquinate con alti contenuti di sostanza organica, prima di operare la riduzione ad arsina è indispensabile una preliminare distruzione della sostanza organica stessa. Allo scopo si può utilizzare una delle seguenti procedure:

Procedura A

Aggiungere a 25 mL di campione 7 mL di acido solforico H_2SO_4 ($d=1,84$), 5 mL di acido nitrico concentrato (HNO_3) ($d=1,40$), riscaldare a bagnomaria bollente per 30 minuti ed evaporare fino a fumi bianchi. Occorre mantenere un eccesso di acido nitrico aggiungendo eventualmente altre aliquote di 5 mL finché tutta la sostanza organica non sia stata distrutta. È necessario controllare se la soluzione imbrunisce. Ove questo avvenga occorre aggiungere altro acido nitrico per evitare la perdita dell'arsenico, a causa della formazione di composti ridotti volatili.

Raffreddare, aggiungere 15 mL di acqua distillata, evaporare fino a comparsa di fumi bianchi per eliminare totalmente gli ossidi di azoto. Raffreddare ed aggiungere cautamente acqua distillata fino al volume iniziale di circa 25 mL.

Procedura B

Aggiungere a 25 mL di campione alcune gocce di soluzione di permanganato di potassio ($KMnO_4$) al 5% p/v, seguite da 2,5 mL di acido solforico concentrato (H_2SO_4) ($d=1,84$) e da 0,15 mL di acido nitrico concentrato (HNO_3) ($d=1,40$). Il campione viene posto in bagno termostatico a $35^\circ C$ per 1 ora e l'eccesso di permanganato viene distrutto aggiungendo, goccia a goccia, una soluzione di cloridrato di idrossilamina ($NH_2OH \cdot HCl$) all'1,5% sino a scomparsa della colorazione rosa.

Ovviamente, nel caso in cui venga effettuata la distruzione preliminare della sostanza organica, il bianco dei reattivi dovrà essere misurato operando in modo analogo su un campione di acqua distillata.

La mineralizzazione ossidativa porta tutte le forme del metallo ad As (V), è quindi necessario ridurle poi ad As (III) come descritto in precedenza, aumentando la concentrazione di KI per compensare la eventuale residua presenza degli ossidanti aggiunti.

Se si utilizza il sistema manuale (Fig. 2) porre un'aliquota di 10 mL di campione o delle soluzioni di riferimento nella beuta del generatore (a) e acidificare con HCl concentrato fino ad ottenere una concentrazione 4 M di acido cloridrico. Aggiungere 1 mL di soluzione di ioduro di potassio (6.2). Inserire il tappo smerigliato dopo aver provveduto ad ingrassare leggermente il medesimo.

Far fluire l'argon attraverso il tubo di ingresso (d) (Fig. 2) per un tempo di 30-60 secondi, iniettare in pochi secondi 5 mL di soluzione di sodio boroidruo (6.3) mediante la siringa (c) e chiudere subito il rubinetto (b).

7.2 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali, seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento. In Tab. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi con il sistema degli idruri.

La fase "purge 1" ha lo scopo di eliminare dal campione composti volatili che possano interferire nella misura; per assicurare una eliminazione completa si può aumentare opportunamente la durata del "purge 1".

Durante la fase di reazione con NaBH_4 si forma AsH_3 che viene trasferito mediante un flusso di gas inerte (Ar) nella cella di misura.

La fase "purge 2" consente la pulizia del sistema e la sua preparazione alla lettura del campione successivo.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	193,7
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (mL)	10
Volume NaBH_4 (mL)	4

Tabella 2: Condizioni operative tipiche per l'analisi dell'arsenico con il sistema degli idruri

Purge 1	30 sec	
Reazione (Riduzione con NaBH_4)	10 sec	lettura attivata
Purge 2	30 sec	
temp. cella	1000 °C	

7.3 Analisi

7.3.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali, come descritto in (7.2), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.4), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni provenienti dal trattamento descritto in (7.1) effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.3.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione proveniente dal trattamento descritto in (7.1) viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi, seguendo le indicazioni riportate in 7.2 avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di arsenico presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione di arsenico nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=5$) da tre laboratori, su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata, in tutto il campo di applicazione indicato, hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $CV(\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, inferiori al 10%. Va tenuto presente che la precisione di un metodo generalmente peggiora all'aumentare della complessità della matrice.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

APPENDICE

Raccomandazioni sull'uso in sicurezza di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico con generatore di idruri

I vapori di arsenico (arsina) prodotti a seguito della reazione con sodio boroidruro sono altamente tossici e rappresentano, se inalati, un serio pericolo per l'operatore. Si consiglia pertanto di procedere ad un intrappolamento di tali vapori. Ciò si realizza attraverso un sistema a circolazione chiusa come quello riportato in Fig. 3. I vapori di arsenico vengono trasportati mediante un flusso di gas inerte (Ar) attraverso il tubo (d) nella cella di misura (A), chiusa all'estremità da finestre (f) costituite di materiale trasparente a 193,7 nm. Successivamente vengono convogliati tramite i tubi di collegamento (e) prima in una trappola di essiccazione (B) e poi in una trappola (C) contenente un filtro a carbone attivo che trattiene l'arsenico. L'uscita della trappola a carbone attivo (g) è collegata, tramite un tubo, ad una cappa aspirante provvista anch'essa di filtro a carbone attivo. Il carbone attivo deve essere sostituito periodicamente e sottoposto a smaltimento nel rispetto delle normative vigenti.

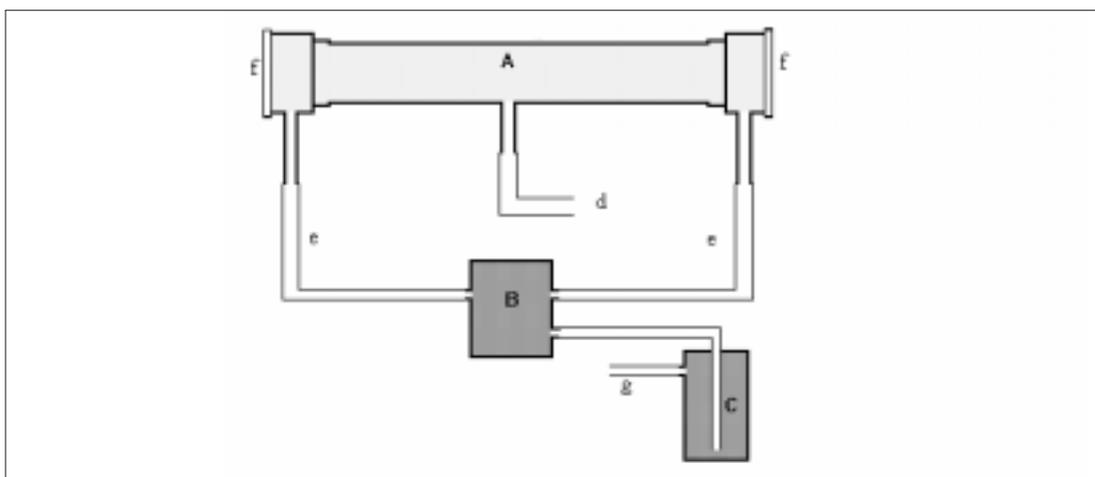


Figura 3: Descrizione schematica del sistema a circolazione chiusa utilizzato per intrappolare i vapori di arsenico.

METODO B - Determinazione spettrofotometrica con dietilditiocarbammato di argento

1. Principio del metodo

Il metodo si basa sullo sviluppo dell'arsina e sulla sua successiva reazione con dietilditiocarbammato di argento (AgDDC) e morfolina in cloroformio. L'arsina reagisce con AgDDC dando un composto rosso con massimo di assorbanza a 535 nm.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dell'arsenico nelle acque naturali e di scarico a concentrazioni comprese fra 0,04 e 0,6 mg/L.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di arsenico pari a 0,04 mg/L, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,008 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Per quanto concerne le acque naturali non si hanno interferenze significative.

Nel caso di acque di scarico occorre tenere presente che molti metalli (Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Ag, Se) impediscono rese quantitative nello sviluppo dell'arsina, a livelli di concentrazioni superiori di 100 volte in peso rispetto all'arsenico presente.

L'interferenza più consistente è data dall'antimonio che nelle stesse condizioni sviluppa stibina capace di dare con il dietilditiocarbammato di argento un composto rosso con massimo di assorbimento a 510 nm; sino a rapporti in peso Sb:As di 15:1 l'interferenza positiva si mantiene al di sotto del 10%.

L'idrogeno solforato ed i solfuri interferiscono, ma il metodo prevede la loro eliminazione mediante acetato di piombo [vedi tubo (e) di Fig. 2, metodo A].

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione debbono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento" e come prescritto al Capitolo 4 del metodo A.

L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato con HCl (1+1) è conservabile per lungo tempo.

5. Apparecchiature

5.1 Generatore per lo sviluppo dell'arsina

Si può far riferimento al dispositivo descritto in Fig. 2 del metodo A, tenendo presente che in questo caso il tubo depuratore (e), riempito con acetato di piombo, è collegato ad un cilindro graduato di raccolta contenente la soluzione assorbente di dietilditiocarbammato di argento e morfolina in cloroformio e non alla cella di misura dello spettrofotometro di assorbimento atomico.

5.2 *Spettrofotometro* adatto per misure alla lunghezza d'onda di 535 nm, dotato di celle con cammino ottico di 1 cm.

5.3 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi. Per la preparazione delle soluzioni deve essere usata acqua distillata e/o deionizzata.

6.1 *Acido cloridrico concentrato (HCl) (d=1,18)*

6.2 *Soluzione di acetato di piombo (su lana di vetro).*

Sciogliere 10 g di acetato di piombo triidrato $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ in 100 mL di acqua. Questa soluzione viene utilizzata per preparare la lana di vetro all'acetato evitando di impregnarla eccessivamente per impedire che un eccesso di reattivo possa gocciolare nella beuta di reazione.

6.3 *Reattivo al dietilditiocarbammato di argento*

Sciogliere 10 mL di morfolina in 70 mL di cloroformio. Aggiungere 0,3 g di dietilditiocarbammato d'argento $[\text{AgSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. Agitare fino a quasi completa dissoluzione e portare a volume a 100 mL con cloroformio. Conservata in bottiglia scura e al riparo dalla luce la soluzione è stabile per un mese.

6.4 *Soluzione di NaBH_4 al 3% in NaOH all'1%*

Sciogliere 10 grammi di NaOH di grado ultrapuro in matraccio di polietilene da 1 litro contenente circa 500 mL di H_2O ed aggiungere gradualmente e sotto agitazione 30 grammi di NaBH_4 , quindi portare a volume con acqua. La soluzione così preparata è stabile per circa una settimana se conservata a temperatura non superiore a 4°C.

6.5 *Soluzione di ioduro di potassio al 10%*

Sciogliere 10 g di ioduro di potassio (KI) in un matraccio di polietilene da 100 mL e portare a volume con acqua.

6.6 Soluzione concentrata di arsenico (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento di arsenico ad elevato grado di purezza disponibili in commercio. Le soluzioni per la curva di taratura si ottengono per diluizioni successive della soluzione concentrata (6.6). Preparare almeno tre soluzioni di riferimento nel campo di applicabilità del metodo.

7. Procedimento

7.1 Preparazione del campione

Seguire le modalità operative descritte al Paragrafo 7.1 del metodo A per quanto riguarda la preriduzione con ioduro di potassio e l'eventuale distruzione della sostanza organica. Utilizzare, quindi, il dispositivo (5.1) e operare la riduzione ad arsina con sodio boroidruro (6.4). Far fluire l'argon attraverso il tubo di ingresso (d) e iniettare, possibilmente con regolarità per la durata di 3 minuti, 5 mL di soluzione di sodio boroidruro (6.4) mediante la siringa (c). Chiudere subito il rubinetto (b) ed attendere 15 minuti. Raccogliere l'arsina nella soluzione di dietilditiocarbammato d'argento (4 mL).

7.2 Taratura e analisi

Costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.6), e il bianco dei reattivi.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni provenienti dal trattamento descritto in (7.1) effettuando almeno tre repliche per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori delle repliche che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%.

Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità.

8. Calcoli

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le quantità di As (μg) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione di arsenico nel campione in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizzando la seguente equazione:

$$C = \frac{a}{V}$$

dove:

a = quantità (μg) di arsenico ricavata dalla curva di taratura;

V = volume (mL) di campione introdotto nel generatore di arsina.

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=7$) da un solo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 0,04 mg/L hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, $[CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100]$, pari al 14%. Va tenuto presente che la precisione generalmente peggiora all'aumentare della complessità della matrice.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*", XX Ed., (Washington, APHA), 3-32/3-36, 3-59/3-61.

CREMISINI C., DALL'AGLIO M. & GHIARA E. (1979): "Arsenic in Italian rivers and in some cold and thermal springs", *International Conference Management and Control of Heavy Metals in the Environment* (London).

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 17-20.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 244-252.

3090. Bario

Il bario ha una concentrazione media di 430 ppm nella crosta terrestre. In natura è presente prevalentemente come barite (BaSO_4) e whiterite (BaCO_3). Viene utilizzato principalmente nell'industria dei pigmenti, sotto forma di barite bianca; altri utilizzi in metallurgia, in medicina, nell'industria del vetro, della ceramica, dei coloranti e degli esplosivi.

Nelle acque naturali è presente solo come Ba (II), in genere sotto forma di Ba^{2+} e, anche se non ha una particolare tendenza ad adsorbirsi su sostanze solide, la sua mobilità geochemica è drasticamente limitata dalla elevata insolubilità dei suoi sali carbonato e, soprattutto, solfato.

Concentrazioni comprese tra 5 e 100 $\mu\text{g/L}$ vengono riportate come valori di riferimento per acque fluviali e marine. Non vengono forniti per il bario criteri di qualità specifici ai fini della protezione della vita acquatica, mentre viene indicato un livello di 100 $\mu\text{g/L}$ di Ba per acque destinate a potabilizzazione.

Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede criteri di qualità diversificati (0,1-1 mg/L), in funzione dei trattamenti chimico-fisici previsti, per le acque superficiali destinate alla potabilizzazione.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il bario viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (protossido di azoto-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 553,6 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del bario in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 20 mg/L. Per concentrazioni superiori a 20 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di bario pari a 1,0 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,1 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale meto-

do permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti. L'aggiunta di sali di lantanio allo 0,1% consente di eliminare le interferenze da ionizzazione.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il bario disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del bario totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di bruciatore standard per protossido di azoto-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione di lantanio (1% La)*

6.3 *Soluzione concentrata di bario (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.4 *Soluzione diluita di bario (100 mg/L)*

Trasferire 10 mL della soluzione (6.3) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali in-

terferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	553,6
Fenditura (nm)	0,2
Correzione del fondo	attivata se possibile
Fiamma	protossido di azoto-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.4), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte. Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di bario presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del bario nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1 , C_2 , C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0 ,

A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da tre laboratori su campioni di acque esenti da solfati, dopo aggiunta di quantità note di bario in modo da ottenere una concentrazione di 20 mg/L, hanno fornito i seguenti risultati:

Concentrazione attesa (mg/L)	20,0
Concentrazione trovata (mg/L)*	19,9 ± 0,4
CV (%) interlaboratorio	2,0
Accuratezza (%)**	0,5

* *valor medio ± scarto tipo*
 CV (%) = coefficiente di variazione; $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$
 ** *Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.*

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di bario tali da realizzare una concentrazione finale di 1 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità dell'8,9% ed un'accuratezza del 2,7%.

Nota: *si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.*

METODO B - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il bario viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 553,6 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del bario in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 4,0 a 40 $\mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a 40 $\mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di bario pari a 4,0 $\mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,5 $\mu\text{g/L}$ (volume di campione iniettato: 25 μL). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il bario disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del bario totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbimento*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato (d=1,40)*

6.2 *Soluzione concentrata di bario (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di bario (2,0 mg/L)*

Trasferire 200 µL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO₃ (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	553,6
Fenditura (nm)	0,4
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (µL)	25

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1200	40	20	300	
Atomizzazione	2600	0	5	0	*
Pulizia	2700	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura
 HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)
 T°C = temperatura impostata in °C
 G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto
 R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornetto di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di bario presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del bario nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=6$) da un solo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti $25 \mu\text{g/L}$ di bario hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, $\text{CV} (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, pari al 3% ed un'accuratezza dell'11%. Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

Su campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di $56,5 \mu\text{g/L}$ di bario lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 43% ed un'accuratezza del 59%.

Nota: *si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.*

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-31.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

UNICHIM (1995): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)", Manuale 177/1, Milano.

UNICHIM (1996): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)", Manuale 177/2, Milano.

3100. Berillio

Il berillio è considerato elemento raro; la sua abbondanza nella crosta terrestre è pari soltanto a 0,07 mg/kg, simile a quella dell'argento. Il berillio e le leghe che lo contengono sono largamente utilizzate nell'industria, ma la fonte antropogenica principale è probabilmente costituita dalla combustione del carbone, dove è presente in concentrazioni di 0,4-8 mg/kg.

Nelle acque dolci è raramente presente in concentrazioni sufficientemente elevate da manifestare effetti tossici; il cloruro e il nitrato sono molto solubili, il solfato è moderatamente solubile, mentre praticamente insolubili sono il carbonato e l'idrossido. Nelle acque di mare la forma teorica prevista è il BeOH^+ .

Per acque dolci e marine incontaminate viene indicata una concentrazione di riferimento di 0,0002 $\mu\text{g/L}$. Non sono stati fissati criteri di qualità per la protezione della vita acquatica e il consumo umano per il berillio solubile, né da parte dei paesi europei né da parte dell'EPA. Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede un criterio di qualità di 4 $\mu\text{g/L}$ per le acque sotterranee.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il berillio viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 234,9 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del berillio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 4,0 $\mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a 4 $\mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di berillio pari a 0,5 $\mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,1 $\mu\text{g/L}$ (volume iniettato: 25 μL di campione e 25 μL di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare

composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il berillio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del berillio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato* ($d=1,40$)

6.2 *Soluzione concentrata di berillio* (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di berillio* (2,0 mg/L)

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3

(6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 Modificatore di matrice $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Sciogliere 0,3455 g di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	234,9
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (μ L)	25
Volume del modificante di matrice (μ L)	25

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1500	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

T°C = temperatura impostata in °C

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico,

preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornetto di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di berillio presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del berillio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=5$) da quattro laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 1,0 e 4,0 $\mu\text{g/L}$ di berillio hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, compresi tra l'1 e il 3% ed un'accuratezza del 2%. Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano

all'aumentare della complessità della matrice. Su campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di 0,45 µg/L lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 35% ed un'accuratezza del 15%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-24/3-31.

BURBA P., WILLMER P.G., BETZ M. & FUCHS F. (1983): "Atomic absorption determination of beryllium traces in natural waters", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **13**, 177-191.

ELLIS G.W., HODGE F.V., DARBY A.D. & JONES L.C. (1988): "Determination of beryllium in liquid and solid waste samples by flame and furnace AAS", *Atom. Spectrosc.*, **9**, (6), 181-187.

EPSTEIN M.S., RAINS T.C., BRADY T.J., MOODY J.R. & BARNES I.L. (1978): "Determination of several trace metals in simulated fresh waters by graphite furnace atomic emission spectrometry", *Anal. Chem.*, **50**, (7), 874-880.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", *Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque*, *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21 - 22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

KORKISCH J., SORIO A. & STEFFAN I. (1976): "Atomic absorption determination of beryllium in liquid environmental samples", *Talanta*, **23**, 289-294.

LAGAS P. (1978): "Determination of beryllium, barium, vanadium and some others elements in water", *Anal. Chim. Acta*, **98**, 261-267.

UNICHIM (1996): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)", *Manuale 177/2*, Milano.

VANHOE H., VANDECASTEELE C., DESMET B. & DAMS R. (1988): "Determination of beryllium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **3**, 703-707.

3110. Boro

Introduzione

La presenza di boro nelle acque superficiali è determinata da sorgenti puntuali (effluenti sia domestici che industriali, a causa del suo impiego nei formulati di alcuni detergenti e in processi industriali) e diffuse, a seguito del dilavamento di terreni contenenti boro. Raramente si riscontrano concentrazioni superiori a 1 mg/L, ad eccezione delle acque minerali e/o termali.

Vengono descritti nel seguito due metodi spettrofotometrici, l'uno basato sulla reazione del boro con la curcumina da impiegare nell'intervallo delle basse concentrazioni (0,1-1 mg/L), l'altro basato sulla reazione con l'acido carminico adatto ad apprezzare concentrazioni più elevate (1-10 mg/L).

METODO A1 - Determinazione spettrofotometrica con curcumina

1. Principio del metodo

Il boro presente nelle acque reagisce con curcumina formando un composto di colore rosso chiamato rosocianina, che può essere determinato per via spettrofotometrica alla lunghezza d'onda di 540 nm.

Dalla misura dell'assorbanza della soluzione si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitica.

2. Campo d'applicazione

Il metodo può essere applicato alle acque naturali, potabili e agli scarichi industriali e domestici nell'intervallo di concentrazioni comprese tra 100 e 1000 µg/L se si preleva 1,0 mL di campione. Tale intervallo può essere esteso variando il volume di campione o ricorrendo alla diluizione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di boro pari a 100 µg/L, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 10 µg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Interferiscono i nitrati se presenti in concentrazione superiore a 15 mg/L, espressa come azoto.

La durezza totale interferisce a concentrazioni superiori a 100 mg/L come CaCO₃ in quanto provoca torbidità nella soluzione alcoolica finale. Questa interferenza viene eliminata trattando il campione con una resina cationica forte, come illustrato al Paragrafo (7.2) seguente.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione debbono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare si raccomanda di conservare il campione in recipienti di polietilene.

5. Apparecchiature

5.1 Normale attrezzatura da laboratorio

Per evitare possibili fenomeni di cessione evitare l'impiego di vetreria al borosilicato. Si raccomanda l'impiego di teflon, polietilene, polipropilene, quarzo o altro materiale caratterizzato da irrilevante capacità di cessione o di adsorbimento di boro.

5.2 *Spettrofotometro* per misure alla lunghezza d'onda di 540 nm, munito di celle aventi cammino ottico di 1 cm.

5.3 *Bagno termostatico* in grado di mantenere $55\pm 2^\circ\text{C}$.

5.4 *Capsule per evaporazione* della capacità di 50–100 mL preferibilmente di teflon.

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere di tipo ultrapuro per analisi in tracce. Per la preparazione dei reattivi e delle soluzioni a concentrazione nota di boro, nonché per il risciacquo finale della vetreria dovrà essere usata acqua deionizzata.

6.1 *Acido cloridrico concentrato* ($d=1,19$)

6.2 *Alcool etilico al 95%*

6.3 *Soluzione concentrata di boro* (1,000 g/L)

Sciogliere 0,5716 g di acido borico anidro (H_3BO_3) di elevata purezza in acqua e portare a volume a 100 mL con acqua.

La soluzione va conservata in recipiente ben chiuso di polietilene o polipropilene.

6.4 *Soluzione diluita di boro* (1,00 mg/L)

Diluire opportunamente con acqua la soluzione (6.3) in modo da avere una concentrazione di 1,00 mg/L. Conservare come descritto in (6.3).

6.5 *Soluzione di curcumina*

Sciogliere 40 mg di curcumina ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$) e 5,0 g di acido ossalico diidrato ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 80 mL di alcool etilico (6.2); aggiungere 4,2 mL di acido cloridrico (6.1) e portare a 100 mL con alcool etilico. Filtrare se la soluzione è torbida. La soluzione è stabile per almeno una settimana se conservata in frigorifero.

6.6 *Resina cationica forte in forma protonata*

7. Procedimento

7.1 Taratura

Preparare una curva di taratura utilizzando soluzioni di riferimento in numero sufficiente a garantire una corretta interpolazione delle concentrazioni misurate. Per la preparazione delle soluzioni di riferimento, prelevare, con micropipetta tarata, volumi della soluzione diluita di boro (6.4), (es. 0,1 mL; 0,25 mL; 0,5 mL e 1 mL), e disporli nelle capsula (5.4) aggiungendo, se necessario, acqua per portare il volume finale a 1 mL. Per il bianco porre in capsula solo 1 mL di acqua.

Aggiungere 4,0 mL di soluzione di curcumina (6.5) ad ogni capsula, agitare dolcemente con moto rotatorio e collocarle sul bagnomaria (5.3) a $55\pm 2^\circ\text{C}$ per due ore, sotto cappa. Poiché un aumento dei tempi di evaporazione e rimozione dell'acido cloridrico porta ad un incremento del colore della soluzione finale, è importante mantenere questo tempo costante per le soluzioni di taratura e i campioni, ed è indispensabile utilizzare capsule identiche per tipo, diametro e materiale per assicurare uguali tempi di evaporazione.

Dopo che le capsule si sono raffreddate a temperatura ambiente, aggiungere ad ogni capsula 10 mL di alcool etilico (6.2) e mescolare fino a completa dissoluzione del residuo rosso. Trasferire quantitativamente il contenuto in matracci tarati da 25 mL portando a volume con alcool etilico (6.2). Mescolare capovolgendo i matracci e leggere l'assorbanza a 540 nm utilizzando celle da 1 cm di cammino ottico ed operando la correzione del bianco dei reattivi. Costruire la curva di taratura riportando in ordinate l'assorbanza ed in ascisse le concentrazioni di boro in mg/L. Le letture devono essere effettuate entro un'ora dall'essiccamento dei residui.

7.2 Rimozione dell'interferenza dovuta alla durezza

Ad un'aliquota di campione (10–25 mL) aggiungere circa 0,5 g di resina cationica forte (6.6) ed agitare con ancoretta magnetica per almeno 5 minuti; decantare e se necessario filtrare su carta da filtro rapida per eliminare la resina.

7.3 Determinazione

Effettuato il trattamento come riportato in (7.2), prelevare 1 mL di campione e disporlo su una capsula (5.4). Procedere quindi come descritto per la preparazione della curva di taratura, rispettando scrupolosamente tempi e modalità operative.

Se la risposta del campione cade al di fuori dell'intervallo individuato dalla curva di taratura, diluire la soluzione in esame prima dell'analisi strumentale.

8. Calcoli

Dal valore dell'assorbanza, corretto del valore del bianco, risalire alla concentrazione del boro nel campione utilizzando la curva di taratura.

Nel caso in cui sia stata eseguita una diluizione del campione moltiplicare il risultato per il fattore di diluizione.

9. Qualità del dato

Dati pubblicati (APHA, 1998), relativi a prove di interconfronto effettuate da trenta laboratori su una soluzione sintetica di acqua deionizzata contenente 0,24 mg/L di boro, mostrano un coefficiente di variazione, $[CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100]$ intorno al 20% ed un'accuratezza dell'1%. Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

METODO A2 – Determinazione spettrofotometrica con carminio**1. Principio del metodo**

Una soluzione di carminio o di acido carminico in acido solforico concentrato in presenza di borati cambia colore passando dal rosso al blu. L'intensità della nuova colorazione è funzione della concentrazione del boro e viene misurata alla lunghezza d'onda di 585 nm.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque naturali e di scarico, nell'intervallo di concentrazione compreso fra 1,0 e 10,0 mg/L quando si prelevano 2 mL di campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di boro pari a 0,2 mg/L, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,080 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Gli ioni generalmente presenti nell'acqua non interferiscono.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione debbono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

5. Apparecchiature

Evitare l'impiego di vetreria al borosilicato. Si raccomanda l'impiego di teflon, polietilene, polipropilene o altro materiale privo di boro.

5.1 Spettrofotometro per misure nel campo del visibile, munito di celle aventi cammino ottico di almeno 1 cm e dotate di tappi in teflon.

6. Reattivi

Tutti i reattivi debbono essere puri per analisi e l'acqua deve essere bidistillata o distillata e deionizzata.

6.1 Soluzione concentrata di boro (1 mL=0,1 mg)

Pesare 0,5716 g di acido borico anidro (H_3BO_3) in acqua e diluire ad 1 litro.

6.2 Acido cloridrico concentrato HCl (d=1,19)

6.3 Soluzione di acido cloridrico (1+11) (v/v)

Prelevare 83 mL di HCl concentrato (6.2) e portare a volume con acqua in matraccio tarato da 1 litro.

6.4 Acido solforico concentrato (H_2SO_4) (d=1,84)

6.5 Soluzione di acido carminico

Sciogliere 0,92 g di carminio N.F.40, o di acido carminico (il principale costituente del carminio) in 1 litro di acido solforico concentrato (6.4); questa operazione può richiedere fino a 2 ore di tempo.

6.6 Soluzione di idrossido di sodio 1 M

Sciogliere 40 g di NaOH in 1 litro di acqua.

7. Procedimento

7.1 Taratura

Prelevare esattamente 1,0 mL; 2,5 mL; 5,0 mL; 7,5 mL e 10,0 mL della soluzione concentrata di boro (6.1) e diluire a 100 mL con acqua. Le soluzioni di riferimento contengono, rispettivamente, 1,0 mg/L; 2,5 mg/L; 5,0 mg/L; 7,5 mg/L e 10,0 mg/L di boro. Preparare anche un bianco con 100 mL di acqua.

Trasferire 2,0 mL di ciascuna soluzione in un pallone o in un tubo da saggio. Trattare le soluzioni di riferimento e il bianco esattamente come il campione (Paragrafo 7.2).

Aggiungere 2 gocce di HCl concentrato (6.2) e, con molta cautela, 10,0 mL di acido solforico concentrato (6.4); agitare e lasciare raffreddare a temperatura ambiente. Aggiungere poi 10,0 mL della soluzione di acido carminico (6.5), agitare e quindi lasciare a riposo per circa un'ora. Misurare a 585 nm l'assorbanza della soluzione così ottenuta, impiegando come riferimento un bianco di acqua trattato come descritto per le soluzioni di riferimento e il campione da analizzare e avendo cura che le celle siano tappate. Riportare in grafico l'assorbanza in funzione del contenuto in boro delle cinque soluzioni (rispettivamente 2, 5, 10, 15 e 20 µg).

È opportuno effettuare un controllo giornaliero della taratura.

7.2 Determinazione

Trasferire in una beuta o capsula un'aliquota "V" del campione da analizzare contenente $2 \div 20$ µg di boro, alcalinizzare con un leggero eccesso di NaOH 1 M (6.6) ed evaporare a secchezza su bagno termostatico. Eliminare in stufa a 500-550°C le eventuali sostanze organiche presenti e lasciar raffreddare il residuo; aggiungere poi 2,5 mL di HCl 1+11 (6.3) e agitare con una bacchetta di gomma o di materiale plastico per facilitare la dissoluzione del residuo. Versare la soluzione in un tubo da centrifuga e, se necessario, centrifugare.

Trasferire quindi 2,0 mL della soluzione centrifugata in un pallone o in un tubo da saggio.

Procedere quindi come descritto in precedenza (a partire dal terzo capoverso del Paragrafo 7.1) per la preparazione della curva di taratura.

8. Calcoli

$$C = \frac{a}{V}$$

dove:

C = concentrazione (mg·L⁻¹) di boro;

a = quantità (µg) di boro ricavati dalla curva di taratura;

V = volume (mL) del campione sottoposto ad analisi.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da un solo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 1 mg/L, 5 mg/L e 10 mg/L di boro hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $[CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100]$ compresi tra il 3% e l'8%. Va tenuto presente che la precisione di un metodo generalmente peggiora all'aumentare della complessità della matrice.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*", XX Ed. (Washington, APHA), 4-21/4-23.

BUNTON N.G. & TAIT B.H. (1969): "Determination of boron in waters and effluents using curcumin", *J. Amer. Water Works Assoc.*, **61**, 357.

CALLICOAT D.L. & WOLSZON J.F. (1959): "Procédé à l'acide carminique pour la détermination du bore", *Anal. Chem.*, **31**, 1434.

RODIER J. (1978): "*L'Analyse de L'Eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*", 6° ed. (Paris, Dunod).

SMITH W.C., GOODIE A.J. & SILVERSTON J.N. (1955): "Détermination colorimétrique des traces d'acide borique dans les milieux biologiques", *Anal. Chem.*, **27**, 295.

3120. Cadmio

Il cadmio è presente in quantità molto basse nella crosta terrestre; esso infatti occupa il 64° posto in ordine di abbondanza. La concentrazione di cadmio in acque dolci superficiali non contaminate è di circa 0,01 µg/L e valori simili si hanno in acque marine, mentre nella crosta terrestre varia da 0,1 a 0,5 mg/kg e risulta sempre presente assieme allo zinco. Il cadmio è largamente usato nei processi galvanici di elettroplaccatura di altri metalli o leghe, sia per sfruttare il suo basso punto di fusione (leghe per saldature), che per migliorare le proprietà meccaniche; nella produzione di pigmenti colorati, come stabilizzante nella produzione di PVC e nella produzione di batterie ricaricabili a lunga durata (Cd/Ni e Cd/Ag). Lo stato di ossidazione del cadmio è il bivalente, anche se vengono riportati alcuni composti di cadmio monovalente. Nelle acque dolci superficiali esso è presente sia allo stato di ione libero, che complessato con sostanze umiche, ioni minerali o agenti chelanti organici; generalmente forma dei complessi con numero di coordinazione 4 e 6. Il cadmio è facilmente adsorbito sui materiali solidi umici. Il cadmio è estremamente tossico per gli organismi acquatici.

Criteri di qualità proposti da vari enti internazionali (ente di protezione ambientale canadese, US EPA, WRC-UK) forniscono per il cadmio solubile un intervallo di valori (0,2-10 µg/L) per la protezione della vita acquatica e (3-5 µg/L) per le acque ad uso potabile.

Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede criteri di qualità diversificati in funzione degli usi (5 µg/L per le acque sotterranee, 1-5 µg/L per le acque superficiali destinate alla potabilizzazione e 0,2-2,5 µg/L di cadmio, espresso come cadmio totale, per le acque idonee alla vita dei pesci). Il D.Lgs. 31/2001 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano fissa una concentrazione massima ammissibile di 5 µg/L.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il cadmio viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 228,8 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cadmio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,02 a 2,0 mg/L. Per concentrazioni superiori a 2 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cadmio pari a 0,02 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,002 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il cadmio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del cadmio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di cadmio (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di cadmio (10,0 mg/L)*

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	228,8
Fenditura (nm)	0,7
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	aria-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte. Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di cadmio presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del cadmio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=5$) da sei laboratori su campioni di acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di cadmio in modo da ottenere una concentrazione di 0,02 mg/L, hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, compresi tra l'1,1% ed il 9,3% ed un'accuratezza compresa tra il 2% ed il 7%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di cadmio tali da realizzare una concentrazione finale di 0,05 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 21,6% ed un'accuratezza dell'8,2%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il cadmio viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 228,8 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cadmio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,1 a 4,0 µg/L. Per concentrazioni superiori a 4 µg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cadmio pari a 0,1 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,02 µg/L (volume iniettato: 25 µL di campione e

25 μL di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il cadmio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del cadmio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010. È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.3 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .*

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)

6.2 Soluzione concentrata di cadmio (100 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 Soluzione diluita di cadmio (200 $\mu\text{g/L}$)

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 Modificatore di matrice $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (10 g/L)

Sciogliere 1,0 g di $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	228,8
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (μL)	25
Volume del modificante di matrice (μL)	25

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	700	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura
 HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)
 T°C = temperatura impostata in °C
 G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto
 R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica;

in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornetto di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di cadmio presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di lavoro in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione di cadmio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato, in un circuito di interconfronto, su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito, dopo eliminazione di eventuali "outlier", i seguenti risultati:

Concentrazione attesa ($\mu\text{g/L}$)	0,5	2,0
Concentrazione trovata ($\mu\text{g/L}$)*	$0,48 \pm 0,03$	$1,9 \pm 0,16$
Numero di laboratori (n)	7	6
Ripetibilità (r%)	13,3	6,6
Riproducibilità (R%)	19,7	12,5
Accuratezza (%)**	4,0	5,0

* valor medio \pm scarto tipo

$S(r)$ = scarto tipo di ripetibilità; $S(R)$ = scarto tipo di riproducibilità

$r = 2 \cdot (2)^{1/2} \cdot S(r) = 2,83 \cdot S(r)$; $R = 2 \cdot (2)^{1/2} \cdot S(R) = 2,83 \cdot S(R)$

** Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. Su campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di $0,43 \mu\text{g/L}$ lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 43% ed un'accuratezza del 16%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-31.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

UNICHIM (1995): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)", Manuale 177/1, Milano.

UNICHIM (1996): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)", Manuale 177/2, Milano.

3130. Calcio

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il calcio viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbimento a 422,7 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del calcio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,1 a 5,0 mg/L. Per concentrazioni superiori a 5 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di calcio pari a 0,1 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,01 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti.

L'aggiunta di sali di lantanio allo 0,1% consente di eliminare le interferenze da ionizzazione. Le interferenze dovute alla presenza di alluminio, fosfati, solfati, silicati e vanadio sono controllate impiegando la fiamma di protossido di azoto/acetilene.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO₃ 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il calcio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 µm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a pH < 2 con HNO₃ (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane

stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del calcio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e/o protossido d'azoto-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato* ($d= 1,40$)

6.2 *Soluzione di lantanio (1% La)*

6.3 *Soluzione concentrata di calcio (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.4 *Soluzione diluita di calcio (10,0 mg/L)*

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.3) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO₃ (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	422,7
Fenditura (nm)	0,7
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	aria-acetilene e/o protossido d'azoto-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.4), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte. Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di calcio presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del calcio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da quattro laboratori su campioni di acqua deionizzata contenenti 4 mg/L di calcio hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, pari al 6,7% ed un'accuratezza del 2%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di calcio tali da realizzare una concentrazione finale di 5 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 4,2% ed un'accuratezza dello 0,4%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-24.

UNICHIM (1995): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)", Manuale 177/1, Milano.

3140. Cobalto

Il cobalto è il 32° elemento in ordine di abbondanza nella crosta terrestre. I minerali comuni di questo elemento sono CoS_2 e CoAs_2 . Viene utilizzato per produrre leghe, magneti, pigmenti, vernici e come catalizzatore nell'industria petrolifera. Il suo isotopo radioattivo trova impiego in medicina.

Il cobalto forma composti Co^{2+} e Co^{3+} ed alcuni cobaltiti derivati dal biossido CoO_2 . Gli ioni Co^{3+} sono fortemente ossidanti e quindi poco stabili, quelli Co^{2+} formano chelati con numero di ossidazione 4 o 6. La cobalamina o vitamina B_{12} ed i suoi derivati sono biologicamente attivi.

Per acque dolci incontaminate viene indicata una concentrazione di riferimento di $0,1 \mu\text{g/L}$, mentre per le acque di mare il valore è più basso, $0,02 \mu\text{g/L}$.

Negli ambienti acquatici, la tossicità del cobalto si manifesta a concentrazioni due-quattro ordini di grandezza superiori a quelle normalmente riscontrabili in acque dolci o marine.

Non sono stati fissati criteri di qualità per la protezione della vita acquatica e il consumo umano per il cobalto solubile, né da parte dei paesi europei né da parte dell'EPA.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il cobalto viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbimento a $240,7 \text{ nm}$ si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cobalto in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da $2,0$ a $40,0 \mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a $40 \mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cobalto pari a $2 \mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di $0,4 \mu\text{g/L}$ (volume iniettato: $25 \mu\text{L}$ di campione e $25 \mu\text{L}$ di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti.

Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il cobalto disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del cobalto totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.3 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .*

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di cobalto (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 Soluzione diluita di cobalto (2,0 mg/L)

Trasferire 200 µL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO₃ (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 Modificatore di matrice Mg(NO₃)₂·6H₂O

Sciogliere 0,3455 g di Mg(NO₃)₂·6H₂O di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	240,7
Fenditura (nm)	0,2
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (µL)	25
Volume del modificante di matrice (µL)	25

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1100	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

T°C = temperatura impostata in °C

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornetto di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di cobalto presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del cobalto nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da tre laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 5,0 µg/L e 40,0 µg/L di cobalto hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, pari, rispettivamente, a 2,3% e 0,2%.

Va tenuto presente che la precisione di un metodo generalmente peggiora all'aumentare della complessità della matrice. Su campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di 29,7 µg/L lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 18% ed un'accuratezza del 6%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-24/3-31.

EPRI (Electric Power Research Institute) (1988): "Round Robin Study of Methods for Trace Metal Analysis. Volume 1-2 Atomic Absorption Spectroscopy", Palo Alto, California CS-5910 Project 1851-1 Final Report, August.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

LETOURNAUS V.A., JOSHI B.M. & BUTLER L.C. (1987): "Comparison between Zeeman and continuum background correction for graphite furnace AAS on environmental samples", *At. Spectrosc.*, **8**, (5), 145-149.

PERKIN-ELMER (1984): "Analytical Methods for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", Publication B332, Überlingen, FRG.

SLAVIN W. (1984): "Graphite Furnace AAS Source Book", the Perkin-Elmer Corporation Norwalk, 97-99.

UNICHIM (1996): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)", Manuale 177/2, Milano.

WES T.S. (1988): "The Determination of Trace Metals in Natural Waters", The late H.W. Numborg, IUPAC, Blackwell Scientific Publication, London.

3150. Cromo

Il cromo è presente, nei minerali conosciuti, sempre allo stato trivalente se si escludono i rarissimi rinvenimenti di cromati, come ad esempio la crocoite (PbCrO_4). Il suo minerale più diffuso è la cromite ed è anche presente in piccole quantità in molti silicati. Il tenore medio del cromo nella crosta terrestre è di circa 100 ppm. Nelle acque dolci e marine incontaminate si assume per il cromo una concentrazione media di riferimento di $0,2 \mu\text{g/L}$. Il cromo ha impieghi principali in siderurgia, galvanica, industria chimica (catalizzatori, coloranti, fungicidi), medicina (isotopo radiattivo), concia delle pelli, mordenzatura e stampa dei tessuti, fotografia e litografia, produzione di abrasivi, refrattari per altoforni. Il cromo può esistere in nove stadi di ossidazione (da - II a + VI). La forma anionica Cr(VI) è debolmente adsorbita dal materiale particellato, ed è quindi più mobile del Cr(III) . Negli ambienti acquatici, la forma esavalente è più tossica di quella trivalente. La tossicità del Cr(III) diminuisce all'aumentare della durezza dell'acqua, mentre quella del Cr(VI) è influenzata oltre che dalla durezza dell'acqua anche dalla concentrazione del solfato, che è in grado di competere con il cromato. Il cromo (III) e il cromo (VI) rappresentano gli stati di ossidazione più comuni. Poiché ai due diversi stati di ossidazione corrispondono comportamenti ambientali molto differenti, le normative prevedono, in taluni casi, limiti differenziati per le due forme.

Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento fissa criteri di qualità diversificati per i due stati di ossidazione ($50 \mu\text{g/L}$ per Cr(III)+Cr(VI) e $5 \mu\text{g/L}$ per il Cr(VI) per le acque sotterranee) mentre per le acque superficiali destinate alla potabilizzazione il limite è di $50 \mu\text{g/L}$ senza alcuna specifica per lo stato di ossidazione. Per le acque idonee alla vita dei pesci, limitatamente alla specie più esigente, i salmonidi, sono previsti per il cromo criteri compresi tra 5 e $50 \mu\text{g/L}$, in funzione della durezza dell'acqua. Il D.Lgs. 31/2001 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano fissa una concentrazione massima ammissibile di $50 \mu\text{g/L}$.

Al fine di soddisfare le esigenze normative, nel seguito vengono proposti metodi diretti per eseguire separatamente ciascuna delle due determinazioni, anche se nella pratica comune si ricorre spesso a metodi indiretti per differenza, basati sulla determinazione del cromo totale e di una delle due forme. Se si vuole procedere a determinazioni specifiche dei due stati di ossidazione il campione, filtrato o meno, non dovrà essere acidificato ma lasciato al suo pH naturale poiché eventuali modifiche di tale parametro potrebbero alterare la distribuzione del cromo tra le due forme.

I procedimenti analitici, descritti nel seguito, possono essere così riassunti:

Il *cromo totale disciolto* può essere determinato direttamente nel campione mediante spettrometria di assorbimento atomico in fiamma (metodo A) oppure mediante assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (metodo B1); oppure per bassi livelli di concentrazione o per matrici complesse (es. acque marine) può essere determinato previa concentrazione dell'analita mediante coprecipitazione con idrossido ferrico ed analisi in assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (metodo B4).

Il *cromo (VI)* può essere determinato direttamente nel campione mediante la misura spettrofotometrica dell'assorbanza del composto che esso forma con la difenilcarbazide (metodo C1) oppure mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica, previa estrazione con APDC (metodo B2).

Il *cromo (III)* può essere determinato mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (metodo B3), dopo allontanamento del cromo (VI) mediante estrazione con APDC.

METODO A - Determinazione del cromo totale per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il cromo viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 357,9 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, tali che comprendano il campione incognito analizzato.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cromo in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,1 a 4,0 mg/L. Per concentrazioni superiori a 4 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cromo pari a 0,1 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,01 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti.

Alte concentrazioni di ferro e nichel provocano interferenza negativa. L'aggiunta di NH_4Cl al 2% alle soluzioni di riferimento, ai campioni e al bianco dei reattivi permette di controllare l'interferenza. Inoltre l'utilizzo di una fiamma riducente permette di ottenere una retta di taratura lineare ed indipendente dallo stato di ossidazione del cromo in soluzione.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il cromo totale (III+VI) disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del cromo totale $[(\text{III}+\text{VI})_{\text{disciolto}} + (\text{III}+\text{VI})_{\text{particolato}}]$ si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di cromo (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di cromo (10,0 mg/L)*

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	357,9
Fenditura (nm)	0,7
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	aria-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte. Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione in-

feriore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di cromo presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del cromo nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da tre laboratori su campioni di acque di scarico, dopo l'aggiunta di quantità note di cromo in modo da ottenere una concentrazione di 2,0 mg/L hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, $[CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100]$, pari al 10% ed un'accuratezza del 10%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di cromo tali da realizzare una concentrazione finale di 3 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 10,0% ed un'accuratezza del 3,7%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recen-

ti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B1 - Determinazione del cromo totale per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il cromo viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 357,9 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cromo in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 20,0 µg/L. Per concentrazioni superiori a 20 µg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cromo pari a 1,0 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 µg/L (volume iniettato: 50 µL di campione). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO₃ 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il cromo totale (III+VI) disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 µm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a pH<2 con HNO₃ (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del cromo totale [(III+VI)_{disciolto}+(III+VI)_{particolato}] si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di cromo (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di cromo (2,0 mg/L)*

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	357,9
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (μL)	50

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1200	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

T°C = temperatura impostata in °C

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornello di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbimento delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di cromo presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del cromo nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato, in un circuito di interconfronto, su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito, dopo eliminazione di eventuali "outlier", i seguenti risultati:

Concentrazione attesa ($\mu\text{g/L}$)	5,0	10,0
Concentrazione trovata ($\mu\text{g/L}$)*	$48 \pm 0,3$	$9,6 \pm 0,4$
Numero di laboratori (n)	7	7
Ripetibilità (r%)	9,7	3,8
Riproducibilità (R%)	14,6	11,5
Accuratezza (%)**	4,0	4,0

* valor medio \pm scarto tipo

$S(r)$ = scarto tipo di ripetibilità; $S(R)$ = scarto tipo di riproducibilità

$r = 2 \cdot (2)^{1/2} \cdot S(r) = 2,83 \cdot S(r)$; $R = 2 \cdot (2)^{1/2} \cdot S(R) = 2,83 \cdot S(R)$

** Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. Su campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di $9,87 \mu\text{g/L}$ lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 41% ed un'accuratezza del 5%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B2 - Determinazione del cromo (VI). Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica, previa estrazione del complesso APDC-cromo (VI)**1. Principio del metodo**

La formazione del composto APDC-cromo (VI) permette l'estrazione selettiva in cloroformio del cromo (VI) rispetto al cromo (III). La successiva distruzione del complesso organico e la solubilizzazione del cromo (VI) in soluzione acquosa consente la determinazione del cromo (VI) per iniezione diretta nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. In tale maniera vengono eliminati quegli inconvenienti che di solito si verificano immettendo solventi organici direttamente nel fornello. Dalla misura del segnale di assorbanza a 357,9 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cromo (VI) in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,1 a 2 µg/L. Per concentrazioni superiori a 2 µg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cromo pari a 0,1 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,02 µg/L (volume iniettato: 50 µL di campione). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti.

Il metodo non è inficiato da interferenze importanti perché il cromo (VI) viene separato selettivamente dal cromo (III) e vengono eliminate perturbazioni del segnale da parte di matrici complesse. Il metodo può essere affetto da errori in difetto se nel campione sono presenti elevate concentrazioni di elementi (Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Ag, e Zn), che formano complessi con l'APDC.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO₃ 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il cromo (VI) disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 µm (acetato di cellulosa o policarbonato) e sottoposto al trattamento di estrazione. L'analisi deve essere effettuata prima possibile dal momento del prelievo per prevenire reazioni di ossido-riduzione.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipien-

te identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

5.6 *Serie di imbuti separatori*, possibilmente in vetro Pyrex da 1 L precedentemente lavati come descritto nel Capitolo 4.

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato* ($d=1,40$)

6.2 *Soluzione concentrata di cromo (VI)* (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di cromo (VI)* (2,0 mg/L)

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 *Cloroformio* (CHCl_3 , $d=1,48$) ad elevato grado di purezza.

6.5 *Soluzione di Ammonio Pirrolidinditiocarbammato (APDC) all'1%*

Sciogliere 1 g di APDC in 100 mL di acqua. La soluzione, che ha un aspetto opalescente, è stabile per un tempo brevissimo e va quindi preparata nella quantità necessaria, al momento dell'uso. La soluzione, prima di essere adoperata, va estratta, almeno tre volte, con cloroformio (6.4) per eliminare impurezze metalliche presenti.

6.6 *Ammoniaca concentrata* ($d=0,8$)

- 6.7 *Acido cloridrico concentrato (d=1,19)*
- 6.8 *Acido acetico glaciale (CH₃COOH, d=1,05) ad elevato grado di purezza.*
- 6.9 *Acetato di ammonio (CH₃COONH₄) ad elevato grado di purezza.*
- 6.10 *Soluzione tampone di acido acetico-acetato di ammonio*

Sciogliere 250 g di acetato d'ammonio (6.9) in 150 mL di acqua e aggiungere 600 mL di acido acetico (6.8). La soluzione può essere trattata in imbuto separatore da 1 L con 7 mL di APDC e 40 mL di cloroformio (6.4) allo scopo di estrarre e allontanare con la fase organica le impurezze di metalli presenti nei reattivi.

7. Procedimento

7.1 Preparazione del campione

È opportuno trattare contemporaneamente almeno 3 campioni (per acque marine non devono essere dissimili in termini di salinità per più del 5%).

Trasferire 500 mL di campione in imbuto separatore da 1 L, aggiustare il pH a 4-5 con soluzioni diluite di acido cloridrico (6.7) o ammoniaca (6.6). Aggiungere, successivamente, la soluzione tampone (6.10), 5 mL di APDC all'1% (6.5) e 20 mL di cloroformio (6.4). Agitare per 2 minuti, quindi lasciare stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare separatamente lo strato inferiore acquoso (servirà per la preparazione del bianco e dei riferimenti) e raccogliere interamente lo strato organico in un secondo imbuto separatore da 100 mL contenente 10 mL di HNO₃ 5 M. Ripetere l'estrazione per ciascun campione con 20 mL di cloroformio come descritto in precedenza avendo cura di unire lo strato organico a quello precedente nell'imbuto separatore da 100 mL. Quindi procedere all'estrazione di ritorno in ambiente acido agitando per 2 minuti l'imbuto separatore da 100 mL e lasciando stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare la fase acquosa in matraccio di polietilene da 25 mL e portare a volume con acqua.

7.2 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	357,9
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (µL)	50

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1200	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura
HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)
T°C = temperatura impostata in °C
G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto
R = attivazione della lettura in atomizzazione.

7.3 Analisi

7.3.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.2), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento e il bianco dei reattivi sottoposti allo stesso trattamento seguito per il campione; le soluzioni vanno preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornello di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.3.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Quindi procedere all'estrazione come descritto in (7.1) Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.2, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di cromo (VI) presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del cromo (VI) nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in triplicato da due laboratori su campioni di acque di scarico, dopo l'aggiunta di quantità note di cromo in modo da ottenere una concentrazione di cromo (VI) di 0,5 $\mu\text{g/L}$, hanno fornito un valore del coefficiente di variazione [CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100] pari al 20% ed un'accuratezza del 10%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B3 - Determinazione del cromo (III). Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica, previa separazione ed eliminazione del cromo (VI)

1. Principio del metodo

Il metodo consiste nella separazione ed eliminazione del cromo (VI) mediante estrazione del composto APDC-cromo (VI), e successiva determinazione del cromo (III) nella fase acquosa mediante iniezione diretta nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 357,9 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cromo (III) in campioni di acque naturali (dolci e di mare) e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1 a 20 $\mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a 20 $\mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cromo (III) pari a 1 $\mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 $\mu\text{g/L}$. Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il cromo (III) disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e sottoposto al trattamento di estrazione per eliminare il cromo (VI). L'analisi deve essere effettuata prima possibile dal momento del prelievo, poiché la conservazione può favorire la riduzione del cromo (VI) da parte di composti riducenti (ad esempio sostanze organiche presenti nel campione). Si raccomanda comunque di non lasciare trascorrere più di 2-3 giorni dalla data di prelievo, conservando il campione in frigorifero.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

5.6 *Serie di imbuti separatori*, possibilmente in vetro Pyrex da 500 mL precedentemente lavati come descritto nel Capitolo 4.

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato* ($d = 1,40$)

6.2 Soluzione concentrata di cromo (III) (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 Soluzione diluita di cromo (III) (2,0 mg/L)

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 Cloroformio (CHCl_3 , $d=1,48$) ad elevato grado di purezza.

6.5 Soluzione di Ammonio Pirrolidinditiocarbammato (APDC) all'1%

Sciogliere 1 g di APDC in 100 mL di acqua. La soluzione, che ha un aspetto opalescente, è stabile per un tempo brevissimo e va quindi preparata nella quantità necessaria, al momento dell'uso. La soluzione, prima di essere adoperata, va estratta, almeno tre volte, con cloroformio (6.4) per eliminare impurezze metalliche presenti.

6.6 Ammoniaca concentrata ($d=0,8$)

6.7 Acido cloridrico concentrato ($d=1,19$)

6.8 Acido acetico glaciale (CH_3COOH , $d=1,05$) ad elevato grado di purezza.

6.9 Acetato di ammonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ad elevato grado di purezza.

6.10 Soluzione tampone di acido acetico-acetato di ammonio

Sciogliere 250 g di acetato d'ammonio (6.9) in 150 mL di acqua e aggiungere 600 mL di acido acetico (6.8). La soluzione può essere trattata in imbuto separatore da 1 L con 7 mL di APDC e 40 mL di cloroformio (6.4) allo scopo di estrarre e allontanare con la fase organica le impurezze di metalli presenti nei reattivi.

7. Procedimento

7.1 Preparazione del campione

È opportuno trattare contemporaneamente almeno tre campioni (per acque marine non devono essere dissimili in termini di salinità per più del 5%).

Trasferire 500 mL di campione in imbuto separatore da 1 L, aggiustare il pH a 4-5 con soluzioni diluite di acido cloridrico (6.7) o ammoniaca (6.6). Aggiungere, successivamente, la soluzione tampone (6.10), 5 mL di APDC all'1% (6.5) e 20 mL di cloroformio (6.4). Agitare per 2 minuti, quindi lasciare stratificare. Recuperare quindi la fase organica in un imbuto separatore da 100 mL se si vuole procedere alla determinazione del cromo (VI) secondo le modalità indicate nel metodo B2.

Effettuare una seconda estrazione con procedura del tutto simile ed effettuare, quindi, un lavaggio dell'imbuto separatore con 10 mL di cloroformio, riunendo le fasi organiche, dopo decantazione, nello stesso imbuto separatore da 100 mL.

Iniettare la fase acquosa nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro di assorbimento atomico.

7.2 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	357,9
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (μL)	50

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1200	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

T°C = temperatura impostata in °C

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

R = attivazione della lettura in atomizzazione.

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.3 Analisi

7.3.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.2), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento e il bianco dei reattivi, sottoposte allo stesso trattamento seguito per il campione; le soluzioni di riferimento vanno preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornello di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.3.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Quindi si procede all'estrazione come descritto in (7.1). Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.2, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di cromo (III) presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del cromo (III) nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in triplicato da due laboratori su campioni di acque di scarico, dopo l'aggiunta di quantità note di cromo in modo da ottenere una concentrazione di cromo di 10 $\mu\text{g/L}$, hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, $[CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100]$, pari al 10% ed un'accuratezza dell'8%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B4 – Determinazione del cromo totale disciolto previa concentrazione dell'analita mediante coprecipitazione con idrossido ferrico ed analisi in spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-ASS)**1. Principio del metodo**

Il cromo totale disciolto viene determinato in assorbimento atomico con fornetto di grafite alla lunghezza d'onda di 357,9 nm dopo un procedimento di preconcentrazione che si basa sulla coprecipitazione dell'analita con idrossido ferrico, generato in ambiente alcalino dall'ossidazione di un sale ferroso, e sulla successiva ridissoluzione del cromo coprecipitato. Il metodo si applica sia alle specie trivalenti che a quelle esavalenti. Nelle condizioni del metodo il Cr (III) è coprecipitato direttamente dall'idrossido ferrico mentre il Cr (VI) è preventivamente ridotto a Cr (III) dal sale ferroso e quindi coprecipitato insieme al Cr (III).

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del cromo nel campo di concentrazione compreso tra 0,5 e 2,0 µg/L, che è il campo entro cui sono comprese le concentrazioni delle acque naturali, incluse quelle di mare. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cromo pari a 0,5 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,1 µg/L (volume di campione iniettato: 25 µL).

Concentrazioni più elevate possono essere determinate avendo l'accortezza di modificare il volume di HCl aggiunto, di cui al Paragrafo 7.1 seguente, per la ridissoluzione del precipitato.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. La procedura di coprecipitazione è particolarmente indicata per risolvere interferenze dovute a matrici saline quali acque di mare.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il prelievo e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Dati i bassi livelli di concentrazione in cui il metodo opera, lo stesso è rivolto essenzialmente alla determinazione del cromo totale disciolto, ottenibile dopo filtrazione immediata del campione attraverso un filtro di poliacetonato da 0,45 µm.

5. Apparecchiature**5.1 Normale vetreria di laboratorio**

Tutta la vetreria deve essere preliminarmente lavata con acido nitrico diluito (1+9) caldo e accuratamente risciacquata con acqua distillata ad elevata purezza. Disponibilità di fiale in polietilene da 10 mL.

5.2 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornetto di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.3 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.4 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .*

5.5 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza*, adatto ad evidenziare la forma del picco.

5.6 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

5.7 *pHmetro*, corredato possibilmente di elettrodo combinato.

5.8 *Apparato di filtrazione sotto vuoto o sotto pressione e filtri in policarbonato da 0,45 μm .*

6. Reattivi

Sia i reattivi che l'acqua utilizzata per il risciacquo della vetreria e la preparazione delle soluzioni devono essere ad elevata purezza.

6.1 *Soluzione di solfato ferroso ammonico (6 g/L)*

Sciogliere 0,3 g di $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL di acqua. La soluzione va preparata poco prima dell'uso.

6.2 *Idrossido di ammonio di grado ultrapuro (10%)*

Diluire in modo appropriato le soluzioni concentrate disponibili in commercio che hanno un titolo di circa il 35%.

6.3 *Acido cloridrico di grado ultrapuro (1+2)*

Versare 33 mL di acido cloridrico concentrato in un pallone da 100 mL contenente circa 50 mL di acqua e portare a volume.

6.4 *Acido nitrico concentrato di grado ultrapuro ($d=1,40$)*

6.5 *Soluzione concentrata di cromo (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.6 *Soluzione diluita di cromo (100 mg/L)*

Prelevare 10 mL della soluzione concentrata di cromo (6.5) e diluirla a 100 mL in pallone tarato previa aggiunta di 20 mL di HCl (6.3).

6.7 *Soluzione di cromo (100 $\mu\text{g/L}$)*

Prelevare 1 mL della soluzione di riferimento diluita (6.6) con una pipetta automatica e portare a volume in un matraccio tarato da 1000 mL, previa aggiunta di 50 mL di HCl (6.3). La soluzione è stabile per circa un mese. Nel caso in cui non si disponga di pipette automatiche sarà opportuno operare una doppia diluizione anziché direttamente la diluizione 1:1000 sopra riportata.

7. Procedimento

7.1 Dosaggio del campione

Aggiungere a 250 mL di campione 1,5 mL di soluzione di solfato ferroso ammonico (6.1) e circa 20 μL di soluzione di idrossido di ammonio al 10% (6.2), in modo da portare il pH a 8,0. Il volume di idrossido di ammonio riportato è solo orientativo poiché l'esatto dosaggio va definito in funzione della matrice del campione in modo che il pH finale sia 8,0. Tenere la sospensione in agitazione per 1 ora e al termine dell'agitazione recuperare il precipitato attraverso filtrazione su filtro in policarbonato da 0,45 μm . Il filtro va quindi trasferito con pinzette di plastica in una fiala in polietilene da 10 mL. Si aggiungono 5 mL di HCl ultrapuro (1+2) (6.3) per consentire la ridissoluzione del cromo. È opportuno sottolineare che la ridissoluzione va effettuata subito dopo il trattamento di coprecipitazione, poiché processi di invecchiamento degli idrossidi potrebbero rendere in seguito la ridissoluzione più difficoltosa.

Nel caso in cui i risultati indichino concentrazioni di analita che cadono in prossimità dell'estremo superiore del campo di applicazione del metodo, diluire opportunamente con HCl (6.3) le soluzioni provenienti dalla procedura di ridissoluzione per far sì che i valori di assorbanza rientrino nel campo di linearità strumentale.

La soluzione acida è stabile e può essere letta all'assorbimento atomico (metodo B1) anche a distanza di tempo.

7.2 Taratura

È consigliabile operare con il metodo delle aggiunte, anche se alcune prove hanno dimostrato che le assorbanze dei riferimenti interni ottenuti per aggiunta dell'analita al campione sono in ottimo accordo con quelle relative a soluzioni di riferimento esterne. Suddividere il campione in quattro aliquote da 250 mL. Una delle aliquote serve per la determinazione vera e propria, mentre le altre tre vengono addizionate di 1 mL, 2 mL e 3 mL di soluzione di riferimento diluita di cromo (6.7) in modo da avere una concentrazione aggiunta di cromo pari a 0,4 $\mu\text{g/L}$; 0,8 $\mu\text{g/L}$ e 1,2 $\mu\text{g/L}$. Sottoporre quindi queste tre aliquote allo stesso trattamento del campione vero e proprio descritto in (7.1). Per ottenere il bianco dei reattivi, aggiungere in una fiala da 10 mL in polietilene 1,5 mL di solfato ferroso ammonico (6.1), un volume di soluzione di idrossido di ammonio (6.2) comparabile a quello aggiunto ai campioni e 5 mL (o un volume uguale a quello impiegato al Paragrafo 7.1) di HCl ultrapuro (6.3).

Determinare i valori di assorbanza dei riferimenti interni in assorbimento atomico seguendo le modalità indicate nel metodo B1.

8. Calcoli

8.1 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1°, 2°, 3° aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dall'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=5$) da tre laboratori su campioni sintetici hanno fornito valori del coefficiente di variazione [$\text{CV} (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$], compresi tra il 3% e l'8%.

Prove di recupero, basate sul confronto delle assorbanze ottenute per una determinata concentrazione di cromo utilizzando sia il metodo dei riferimenti interni che quello dei riferimenti esterni, hanno dato valori superiori al 90%.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

METODO C - Determinazione spettrofotometrica diretta del cromo (VI) mediante difenilcarbazide

1. Principio del metodo

Il metodo si basa sullo sviluppo del colore conseguente alla reazione tra cromo (VI) e difenilcarbazide. Il meccanismo di tale reazione ancora non completamente noto sembra consistere in una riduzione del cromo (VI) a cromo (III) e in una contemporanea ossidazione della difenilcarbazide a difenilcarbazono con conseguente formazione di un composto colorato in rosso-violetto.

Il cromo (VI) viene determinato eseguendo le misure di assorbanza alla lunghezza d'onda di 540 nm. La reazione è molto sensibile e il coefficiente di estinzione molare è circa $40.000 \text{ L}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a tale lunghezza d'onda.

2. Campo di applicazione

Questo metodo consente la determinazione del solo cromo (VI) direttamente nel campione di acque naturali e di scarico, nell'intervallo di concentrazione compreso tra 0,1 e 1 mg/L.

In linea di principio il metodo è applicabile a campioni di acqua di mare se i livelli di concentrazione del cromo (VI) lo consentono.

Concentrazioni più elevate possono essere determinate previa diluizione del campione.

3. Interferenze e di errore

La reazione sulla quale si basa il metodo è assai specifica tanto che alla lunghezza d'onda di 540 nm le interferenze sono praticamente trascurabili con una banda passante dello strumento sufficientemente stretta.

Interferenze positive possono essere costituite dai sali di mercurio e del molibdeno (VI) che reagiscono con la difenilcarbazide dando luogo a complessi colorati; tuttavia la debole intensità della colorazione data da questi due metalli consente di tollerare concentrazioni dell'interferente fino a 200 mg/L.

Interferenze positive sono anche prodotte dal vanadio quando la sua concentrazione supera di un fattore 10 quella del cromo (VI) e dal ferro trivalente che produce una colorazione giallina a concentrazioni $>1 \text{ mg/L}$.

Causa di interferenza negativa può essere costituita dalla presenza di sostanze ossidanti, come NO_2 (per concentrazioni superiori a 5 mg/L) e cloro libero per concentrazioni superiori a 2 mg/L, che provocano decomposizione del complesso colorato. Altra interferenza negativa può essere prodotta dalla presenza di acqua ossigenata che in condizioni acide riduce il cromo (VI) a cromo (III).

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campione deve essere prelevato in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

Se si desidera effettuare l'analisi del solo cromo (VI) disciolto è necessario filtrare il campione subito dopo il prelievo, attraverso filtri da 0,45 μm . Si raccomanda di eseguire l'analisi il più presto possibile dal momento del prelievo per prevenire reazioni di ossido-riduzione. Se ciò non dovesse essere possibile si raccomanda di conservare il campione, al massimo per 2-3 giorni dalla data di prelievo, in frigorifero.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro* per misure nel campo del visibile munito di celle con cammino ottico da 1 cm o superiori.

5.2 *Vetreteria da laboratorio*

Si consiglia di lavare la vetreteria con HNO_3 (1+1) ed acqua.

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi. L'acqua utilizzata deve essere distillata e/o deionizzata.

6.1 *Soluzione concentrata di cromo (VI) [1,00 mL=0,050 mg di Cr (VI)]*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

In alternativa, pesare 0,1414 g di dicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente essiccato in stufa a 110°C per almeno 2 ore. Sciogliere in acqua, trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

6.2 *Soluzione diluita di cromo (VI) [1,00 mL=0,005 mg Cr (VI)]*

Prelevare 10,0 mL della soluzione concentrata (6.1), trasferirli in un matraccio tarato da 100 mL e portare a volume con acqua.

6.3 *Acido solforico concentrato H_2SO_4 ($d=1,84$)*

6.4 *Soluzione di acido solforico (1+1)*

Ad un volume di acqua aggiungere con cautela un ugual volume di H_2SO_4 concentrato (6.3).

6.5 *Acido nitrico concentrato HNO_3 ($d=1,42$)*

6.6 *Soluzione di acido nitrico diluito (1+3)*

Aggiungere a 3 volumi di acqua 1 volume di acido nitrico concentrato (6.5).

6.7 *Soluzione di difenilcarbazide*

Sciogliere 0,25 g di 1,5-difenilcarbazide in 50 mL di acetone. Conservare in bottiglia scura e rinnovare la soluzione quando si rileva decolorazione.

7. Procedimento

7.1 Taratura

Trasferire 2,00 mL; 5,00 mL; 10,0 mL; 15,0 mL e 20,0 mL della soluzione diluita di cromo (VI) (6.2) in matracci tarati da 100 mL e portare a volume con acqua. Si ottengono così soluzioni di riferimento aventi, rispettivamente, concentrazioni di cromo pari a 100 µg/L; 250 µg/L; 500 µg/L; 750 µg/L e 1000 µg/L. Preparare anche un bianco con 100 mL di acqua da trattare come le altre soluzioni.

Aggiungere 1 mL di acido solforico (1+1) (6.4) e 2 mL di soluzione di difenilcarbazide (6.7). Mescolare con cura e attendere lo sviluppo del colore per 5 minuti.

Trasferire un'aliquota di ciascuna soluzione di riferimento nella cella di misura e leggere a 540 nm l'assorbanza corrispondente usando come riferimento acqua acidificata con acido solforico (1+1) (1 mL di H₂SO₄ (6.4) in 100 mL di acqua).

Costruire la curva di taratura riportando per ciascuna delle soluzioni di riferimento i valori di assorbanza sottratti del valore del bianco in funzione delle corrispondenti concentrazioni.

7.2 Determinazione

Trasferire 100 mL di campione in matraccio tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di acido solforico (6.4) e 2 mL di soluzione di difenilcarbazide (6.7). Mescolare con cura e attendere lo sviluppo del colore per 5-10 minuti.

Trasferire un'aliquota della soluzione nella cella di misura e leggere a 540 nm l'assorbanza usando come riferimento acqua acidificata con acido solforico (1+1) (1 mL di H₂SO₄ (6.4) in 100 mL di acqua).

8. Calcoli

Dal valore di assorbanza, corretto del valore del bianco, risalire alla concentrazione di cromo (VI) nel campione utilizzando la curva di taratura.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da tre laboratori su soluzioni di acqua deionizzata aventi una concentrazione di cromo (VI) di 400 µg/L hanno fornito un coefficiente di variazione, [CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100], pari al 5%.

Va tenuto presente che la precisione di un metodo generalmente peggiora all'aumentare della complessità della matrice.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-24/3-31.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

PETTINE M., LA NOCE T. & LIBERATORI A. (1988): "Hydrogen peroxide interferences in the

determination of chromium (VI) by the diphenylcarbazide method", *Anal. Chim. Acta*, **209**, 315-319.

UNICHIM (1995): "*Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)*", Manuale 177/1, Milano.

UNICHIM (1996): "*Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)*", Manuale 177/2, Milano.

3160. Ferro

Il ferro è il quarto elemento per abbondanza nella crosta terrestre. Si trova raramente allo stato nativo, mentre i minerali più importanti del ferro sono FeS_2 , Fe_3O_4 , FeCO_3 , Fe_2O_3 . Il ferro è largamente impiegato in metallurgia per la produzione di ghise e acciai. Nelle acque naturali è presente solitamente nelle forme Fe^{2+} , Fe^{3+} , in complessi organometallici e in forme colloidali; la concentrazione di riferimento in acque fluviali incontaminate è di circa $50 \mu\text{g/L}$ mentre nelle acque marine il livello è pari a $0,2 \mu\text{g/L}$. Il ferro ferroso è più solubile e si trova in acque prive di ossigeno ed a bassi potenziali redox, quali ad esempio quelle ipolimniche di laghi profondi e stratificati. Se le condizioni anossiche portano alla produzione di H_2S , si può formare il solfuro (FeS) che precipita. Al contrario, una ossigenazione delle acque porta rapidamente all'ossidazione dello ione ferroso a ione ferrico, con conseguente precipitazione dell'idrossido che mostra una spiccata tendenza a dar luogo a processi di adsorbimento e coprecipitazione. In presenza di elevate quantità di sostanza organica disciolta (ad esempio acidi umici e fulvici), il ferro può raggiungere concentrazioni più elevate. In acque aventi alta alcalinità con pH tra 7 e 10, la solubilità del ferro dipende essenzialmente da quella del $\text{Fe}(\text{CO}_3)$. La mobilità geochimica globale del ferro è bassa perchè nell'ambiente superficiale prevalgono le forme ossidate poco solubili. Ciò è chiaramente evidenziato dai tenori che si riscontrano nelle acque oceaniche in rapporto ai contenuti di ferro nella crosta terrestre ($2 \mu\text{g/L}$ e 56000 ppm , rispettivamente).

Valori di circa 1 mg/L possono causare effetti dannosi per la fauna ittica.

Criteri di qualità proposti da vari enti internazionali (ente di protezione ambientale canadese, US EPA, WRC-UK) forniscono per il ferro solubile un valore di $300 \mu\text{g/L}$ per la protezione della vita acquatica e un valore di $50 \mu\text{g/L}$ per le acque ad uso potabile.

Il D.Lgs. 152/99, in materia di tutela delle acque dall'inquinamento, inserisce il ferro tra i macrodescrittori dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei ai fini della loro classificazione, fissando un valore di $<50 \mu\text{g/L}$ per la classe di migliore qualità, $\leq 200 \mu\text{g/L}$ per le classi intermedie e $>200 \mu\text{g/L}$ per la classe peggiore. Tale decreto stabilisce altresì criteri diversificati, in funzione dei trattamenti chimico-fisici più o meno spinti previsti, per il ferro disciolto (100 e $1000 \mu\text{g/L}$) in acque superficiali destinate alla potabilizzazione.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il ferro viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a $248,3 \text{ nm}$ si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del ferro in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da $0,2$ a $5,0 \text{ mg/L}$. Per concentrazioni superiori a 5 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure fa-

cendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di ferro pari a 0,1 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,02 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il ferro disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del ferro totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di ferro (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di ferro (10,0 mg/L)*

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse pro-

prietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	248,3
Fenditura (nm)	0,2
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	aria-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di ferro presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del ferro nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da tre laboratori su campioni di acqua di scarico ai quali sono state aggiunte quantità di ferro in modo da avere una concentrazione di 2 mg/L hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, compresi tra 0,9% e 7,8% ed un'accuratezza dell'1%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di ferro tali da realizzare una concentrazione finale di 4,4 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 5,8% ed un'accuratezza del 2,3%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il ferro viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 248,3 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del ferro in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 40,0 $\mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a 40 $\mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di ferro pari a 1,0 $\mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 $\mu\text{g/L}$ (volume iniettato: 25 μL di campione e 25 μL di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il ferro disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del ferro totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di ferro (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di ferro di ferro (2,0 mg/L)*

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 *Modificatore di matrice $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$*

Sciogliere 0,3455 g di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1 -2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	248,3
Fenditura (nm)	0,2
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (μL)	25
Volume del modificante di matrice (μL)	25

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1400	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

T°C = temperatura impostata in °C

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

R = attivazione della lettura in atomizzazione.

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornello di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di ferro presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del ferro nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da quattro laboratori su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito i seguenti risultati:

Concentrazione attesa ($\mu\text{g/L}$)	5,0	20,0
Concentrazione trovata ($\mu\text{g/L}$)*	$5,7 \pm 1,3$	$19,5 \pm 1,6$
CV (%) intralaboratorio	11,9	3,9
CV (%) interlaboratorio	22,8	8,2
Accuratezza (%)**	14,0	2,6

* *valor medio \pm scarto tipo*

CV (%) = *coefficiente di variazione*; CV (%) = (*scarto tipo/valore medio*)·100

** *Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.*

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. L'EPA in uno studio condotto tra dieci laboratori riporta per campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di $6,2 \mu\text{g/L}$, una precisione del singolo analista pari al 29%, una precisione totale del 39% ed un'accuratezza del 112%.

Nota: *si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.*

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-31.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

UNICHIM (1995): *“Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)”*, Manuale 177/1, Milano.

UNICHIM (1996): *“Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)”*, Manuale 177/2, Milano.

3170. Litio

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il litio viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 670,8 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del litio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,05 a 2,0 mg/L. Per concentrazioni superiori a 2 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di litio pari a 0,05 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,002 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO₃ 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il litio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 µm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a pH<2 con HNO₃ (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del litio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato* ($d=1,40$)

6.2 *Soluzione concentrata di litio* (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di litio* (10,0 mg/L)

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	670,8
Fenditura (nm)	0,7
Correzione del fondo	attivata se possibile
Fiamma	aria-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di litio presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del litio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da tre laboratori su campioni di acqua deionizzata contenenti 0,21 mg/L di litio hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, pari al 19% ed un'accuratezza del 10%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su

materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-24.

UNICHIM (1995): *"Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)"*, Manuale 177/1, Milano.

3180. Magnesio

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il magnesio viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbimento a 285,2 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del magnesio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,010 a 2,0 mg/L. Per concentrazioni superiori a 2 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di magnesio pari a 0,010 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,001 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti. L'aggiunta di sali di lantanio allo 0,1% consente di eliminare le interferenze da ionizzazione.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO₃ 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il magnesio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 µm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a pH<2 con HNO₃ (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del magnesio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato* ($d=1,40$)

6.2 *Soluzione di lantanio (1% La)*

6.3 *Soluzione concentrata di magnesio (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.4 *Soluzione diluita di magnesio (10,0 mg/L)*

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.3) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	285,2
Fenditura (nm)	0,7
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	aria-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.4), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reat-

tivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte. Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di magnesio presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del magnesio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 - Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da tre laboratori su campioni di acqua deionizzata contenenti 0,46 mg/L di magnesio hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, pari al 4,2% ed un'accuratezza del 5%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di magnesio tali da realizzare una concentrazione finale di 1,1 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 10,5% ed un'accuratezza del 10%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-24.

UNICHIM (1995): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)", Manuale 177/1, Milano.

3190. Manganese

Il manganese rappresenta il decimo elemento, in ordine di abbondanza nella crosta terrestre. I minerali più comuni sono MnO_2 , MnCO_3 , MnSiO_3 . Viene usato in siderurgia e nella produzione di leghe con Al, Mg, Fe, Co e Cu e nell'industria chimica (ossidante nell'industria pirotecnica, fiammiferi, vernici, fungicidi, catalizzatori). Il manganese può essere presente in natura in diversi stati di ossidazione. Nelle acque dolci incontaminate la concentrazione presa a riferimento per il manganese è di $8 \mu\text{g/L}$ mentre in acque marine è di circa $0,2 \mu\text{g/L}$. Allo stato ridotto Mn^{2+} si comporta come elemento solubile in acqua, mentre nelle forme ossidate forma degli ossidi ed idrossidi estremamente insolubili (Mn(OH)_2 , MnO_3 , MnO_2 e Mn_3O_4). Acque naturali con caratteristiche riducenti, una volta entrate a contatto con l'atmosfera, vengono ossidate con conseguente precipitazione degli idrossidi di Mn. Acque di scarichi urbani ed industriali possono contenere concentrazioni apprezzabili di Mn(II) ed anche in questo caso la loro immissione in acque superficiali conduce, in un tempo e/o percorso più o meno lungo, all'ossidazione del Mn con conseguente precipitazione dell'idrossido insolubile. La mobilità geochimica globale del manganese è bassa perchè nell'ambiente superficiale prevalgono le forme ossidate poco solubili. Ciò è chiaramente evidenziato dai tenori che si riscontrano nelle acque oceaniche in rapporto ai contenuti di manganese nella crosta terrestre ($0,2 \mu\text{g/L}$ e 950 ppm , rispettivamente).

Il manganese solitamente non costituisce un problema per la vita acquatica, poichè i valori di tolleranza per i diversi organismi variano da $1,5$ a 1000 mg/L .

Il D.Lgs. 152/99, in materia di tutela delle acque dall'inquinamento, inserisce il manganese tra i macrodescrittori dello stato chimico dei corpi idrici sotterranei ai fini della loro classificazione, fissando un valore di $\leq 20 \mu\text{g/L}$ per la classe di migliore qualità, $\leq 50 \mu\text{g/L}$ per le classi intermedie e $> 50 \mu\text{g/L}$ per la classe peggiore. Tale decreto stabilisce altresì criteri diversificati (50 , 100 e $1000 \mu\text{g/L}$) per le acque superficiali destinate alla potabilizzazione in funzione dei trattamenti chimico-fisici più o meno spinti previsti.

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Il manganese viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbimento a $279,5 \text{ nm}$ si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del manganese in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da $0,1$ a $2,0 \text{ mg/L}$. Per concentrazioni superiori a 2 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di manganese pari a 0,1 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,01 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti. Una concentrazione di silice (>100 mg/L) può interferire nella determinazione del manganese. Tale interferenza può essere eliminata aggiungendo CaCl_2 allo 0,2% al campione, alle soluzioni di riferimento e al bianco dei reattivi.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il manganese disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del manganese totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di manganese (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di manganese (10,0 mg/L)*

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabi-

le per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	279,5
Fenditura (nm)	0,2
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	aria-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico, e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di manganese presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del manganese nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 - Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da tre laboratori su campioni di acqua di scarico ai quali sono state aggiunte quantità di manganese in modo da avere una concentrazione di 2 mg/L hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, compresi tra 0,7% e 1,7% ed un'accuratezza compresa tra l'1% ed il 7%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di manganese tali da realizzare una concentrazione finale di 4,05 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità del 7,8% ed un'accuratezza dell'1,3%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il manganese viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornetto di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 279,5 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del manganese in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 10,0 $\mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a 10 $\mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di manganese pari a 0,5 $\mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,05 $\mu\text{g/L}$ (volume iniettato: 25 μL di campione e 25 μL di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il manganese disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 μm (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del manganese totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Autocampionatore* oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di manganese (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di manganese (2,0 mg/L)*

Trasferire 200 μL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 *Modificatore di matrice $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$*

Sciogliere 0,3455 g di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 *Ottimizzazione dei parametri strumentali*

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	279,5
Fenditura (nm)	0,2
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (μL)	25
Volume del modificante di matrice (μL)	25

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	1400	40	20	300	
Atomizzazione	2400	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

T°C = temperatura impostata in °C

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

R = attivazione della lettura in atomizzazione.

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto in (7.1), costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornello di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di manganese presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del manganese nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate in quintuplicato da quattro laboratori su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito i seguenti risultati:

Concentrazione attesa ($\mu\text{g/L}$)	5,0	20,0
Concentrazione trovata ($\mu\text{g/L}$)*	4,6 \pm 0,5	19,2 \pm 1,4
CV (%) intralaboratorio	1,1	2,6
CV (%) interlaboratorio	10,9	7,3
Accuratezza (%)**	8,0	4,0

* valor medio \pm scarto tipo

CV (%) = coefficiente di variazione; CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100

** Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. L'EPA in uno studio condotto tra dieci laboratori riporta per campioni di acque di scarico, ad una concentrazione di 9,1 $\mu\text{g/L}$, una precisione del singolo analista pari al 27%, una precisione totale del 46% ed un'accuratezza del 64%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza standard ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-31.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

UNICHIM (1995): *“Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)”*, Manuale 177/1, Milano.

UNICHIM (1996): *“Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)”*, Manuale 177/2, Milano.

3200. Mercurio

Il mercurio è caratterizzato da un tenore medio nella crosta terrestre di circa 0,08 ppm. Per le sue proprietà chimico-fisiche il mercurio è largamente utilizzato in campo industriale. Il principale impiego dell'elemento è nell'industria del cloro e degli alcali (dove il mercurio è utilizzato da catodo nelle celle elettrolitiche), nella produzione di barometri, lampade, batterie, nelle applicazioni medicinali e nella fabbricazione della carta e di polveri detonanti.

Esiste in tre stabili stati di ossidazione: (0), (I) e (II). La speciazione dell'elemento è influenzata da diversi fattori quali pH, potenziale redox e presenza di complessanti inorganici e organici. Il mercurio (II), ad esempio, forma complessi stabili con i cloruri ma anche con cisteina, amminoacidi e acidi idrossicarbossilici. Una frazione significativa del mercurio nelle acque naturali è associata ai solidi sospesi (30-80%), dando luogo ad un rilevante trasporto solido per questo elemento. A livello del sedimento, il mercurio può reagire con i solfuri formando HgS insolubile; questo importante meccanismo detossificante può, però, essere annullato dalla riossigenazione del sedimento a seguito di risospensione e/o movimentazione di materiali sedimentati. Un secondo importante meccanismo di rimozione dalla fase acquosa del mercurio è costituito dalla volatilizzazione dell'elemento.

Nei sedimenti, oltre che come solfuro, il mercurio può essere presente come mercurio metallico o come specie organica ed inorganica adsorbita; composti metallorganici possono essere prodotti a seguito di processi biologici ed alcuni di questi possono essere parzialmente rilasciati alla colonna d'acqua. Nella maggior parte delle acque naturali il metilmercurio costituisce solo una piccola parte del mercurio totale (<1%). Intervalli tipici per le acque naturali sono 0,5-10 ng/L per il mercurio disciolto e 1-20 ng/L per il mercurio totale.

L'allegato 2 sez. B del D.L. 152/99, inerente i requisiti di qualità delle acque idonee alla vita dei pesci, introduce limiti più restrittivi per il mercurio rispetto alla disciplina sugli scarichi: 0,5 µg/L come valore imperativo e 0,05 µg/L come valore guida. Obiettivi di qualità ancor più stringenti sono quelli previsti dal decreto di salvaguardia della laguna di Venezia (0,005 µg/L per il bacino scolante; 0,003 µg/L e 0,001 µg/L, valori imperativo e guida, rispettivamente, per la laguna).

Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede criteri di qualità diversificati in funzione degli usi (1 µg/L per le acque sotterranee; un valore guida di 0,5 µg/L ed uno imperativo di 1 µg/L per le acque superficiali destinate alla potabilizzazione; un valore per il mercurio totale di 0,5 µg/L per le acque idonee alla vita dei pesci). Il D.Lgs. 31/2001 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano fissa una concentrazione massima ammissibile di 1 µg/L.

La spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS) rappresenta ancora la tecnica più conveniente e diffusa per la determinazione del mercurio. Il mercurio (II) ottenuto dal trattamento preliminare di ossidazione del campione viene ridotto a mercurio elementare, vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa e quindi trasferito mediante un gas inerte nella cella di misura.

Nel seguito vengono descritte tre procedure analitiche, la prima (metodo A1) basata sulla tradizionale ossidazione del mercurio con una miscela di permanganato di potassio e persolfato di potassio e riduzione con cloruro di stagno (II), la seconda (metodo A2) basata su una rapida ossidazione preliminare (10 minuti) del mercurio in forno a microonde e successiva riduzione mediante sodio boroidruro. Questa seconda procedura prevede l'utilizzo di due configurazioni strumentali (sistema "batch" oppure "Flow Injection Analysis System", FIAS). Il ricorso a successivi arricchimenti del mercurio su una retina di oro (metodo A3) consente la determinazione dell'analita a livelli di pochi ng/L.

METODO A1 – Metodo di ossidazione per via umida e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS)**1. Principio del metodo**

Il metodo si avvale di una ossidazione chimica per via umida, che trasforma tutto il mercurio a mercurio (II), seguita da una riduzione a mercurio metallico. Il mercurio elementare, vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa, attraversa una cella collocata lungo il cammino ottico dello spettrofotometro di assorbimento atomico e viene determinato alla lunghezza d'onda di 253,7 nm.

2. Campo di applicazione

Questo metodo consente la determinazione del mercurio totale, presente sia nelle acque naturali che negli scarichi urbani e industriali, nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 10,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di mercurio pari a 0,5 µg/L, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,10 µg/L.

3. Interferenze e cause di errore

I solfuri possono interferire a concentrazioni superiori a 20 mg/L. In tal caso è necessario aggiungere una maggiore quantità di soluzione ossidante.

Il rame può interferire se presente in concentrazioni superiori a 20 mg/L. Anche in tal caso è necessario aggiungere una maggiore quantità di soluzione ossidante.

Le acque di scarico industriali e salmastre, ricche di cloruri, richiedono l'aggiunta di una maggiore quantità di permanganato di potassio. In questo caso però anche i cloruri vengono ossidati a cloro libero, che assorbe alla stessa lunghezza d'onda dei vapori di mercurio (253 nm). Diventa pertanto obbligatoria l'eliminazione del cloro libero dallo spazio morto nel recipiente di aerazione, prima che si proceda alla riduzione e successiva evaporazione del mercurio nella cella.

La presenza di alcune sostanze organiche volatili, non ossidabili nelle condizioni del metodo, che assorbono alla lunghezza d'onda prevista dal metodo, possono dar luogo ad interferenze positive.

Possono essere causa di interferenze negative quei metalli che, quando vengono ridotti allo stato elementare dal cloruro di stagno (II) formano amalgame stabili con il mercurio (ad esempio selenio, oro, platino e palladio).

La presenza di bromuri può causare interferenze negative a concentrazioni superiori a 2÷3 g/L, mentre gli ioduri danno lo stesso tipo di interferenze già alla concentrazione di 2 mg/L.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il prelievo e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

In particolare i campioni debbono essere stabilizzati aggiungendo, per ogni di campione, 5 mL di HNO₃ (6.2) e 10 mL di KMnO₄ (6.5).

Prima di procedere al prelievo per l'analisi, eventuali depositi di MnO₂, che adsorbono mercurio sottraendolo alla determinazione, debbono essere solubilizzati con aggiunta di cloridrato di idrossilammina (6.4).

Per una lunga conservazione (circa 3 mesi) è consigliabile aggiungere ad ogni litro di campione 50 mL di soluzione stabilizzante (6.10) in luogo della soluzione (6.5).

Se si vuole determinare il solo mercurio disciolto il campione viene filtrato attraverso un filtro

a membrana da 0,45 μm prima di effettuare l'aggiunta dei relativi stabilizzanti (6.5 e 6.10). Si consiglia di conservare i campioni in contenitori di vetro, possibilmente di tipo Pyrex.

5. Apparecchiature

5.1 *Apparecchiatura per la determinazione del mercurio* (Fig. 1), costituita da:

5.1.1 Spettrofotometro di assorbimento atomico (D) corredato possibilmente di dispositivo per la correzione dell'assorbimento non specifico: in particolare qualsiasi strumento che consenta il montaggio della cella di misura dei vapori di Hg, oppure qualsiasi spettrofotometro analizzatore di vapori di Hg, corredato possibilmente anche di sistema di intrappolamento vapori (vedi Appendice).

5.1.2 Lampada a catodo cavo a mercurio (G), oppure del tipo senza elettrodi (EDL).

5.1.3 Registratore (R) con varie possibilità di fondo scala e con velocità variabile di scorrimento della carta, compatibile con il sistema di rivelazione UV.

5.1.4 Cella di misura (C): possono essere usate celle con cammino ottico di 10÷16 cm e con finestre di quarzo o di materiale trasparente a 253,7 nm. Per la loro costruzione può essere utilizzato il metilmetacrilato (plexiglas) (diametro esterno del tubo: 25 mm; lunghezza: 100-160 mm). L'ingresso e l'uscita del gas (anche questi ultimi in tubo di quarzo o plexiglas di 6 mm di diametro esterno) sono sistemate a 12÷13 mm da ciascuna estremità. La cella è fissata alla camera del bruciatore ed allineata con il fascio di luce in modo da dare la massima trasmittanza.

5.1.5 Pompa dell'aria (H): qualsiasi pompa peristaltica capace di erogare circa 2 L di aria per minuto in maniera costante.

5.1.6 Flussimetro (F): qualsiasi tipo purché in grado di misurare in modo riproducibile flussi dell'ordine di 2 litri/minuto.

5.1.7 Tubo di aerazione (B): tubo di vetro provvisto di diffusore in vetro sinterizzato con pori sufficientemente grandi (porosità 100÷250 μm). Il passaggio del vapore di mercurio dal recipiente contenente il campione alla cella è realizzato con tubo di cloruro di polivinile.

5.1.8 Tubo di essiccamento (E): tubo di circa 150 mm x 18 mm diametro esterno, riempito con 20 g di perclorato di magnesio $[(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$. È consigliabile il riempimento secondo il seguente schema: lana di vetro=12 mm / perclorato di magnesio=38 mm / gel di silice con indicatore=6 mm / lana di vetro=12 mm (vedi Appendice A1, punto a).

5.1.9 Trappola di vetro a carbone attivo (T) per fissare i vapori di mercurio, riempita secondo il seguente schema: lana di vetro 25=mm/carbone attivo=25 mm/lana di vetro=25 mm.

5.1.10 Recipiente di reazione (A): recipiente di vetro al borosilicato, di 200÷300 mL di capacità (ad es. bottiglia per BOD).

5.2 *Bagno termostatico a 95±2°C*

5.3 *Normale vetreria di laboratorio preparata come descritto in Appendice A 1, punto c.*

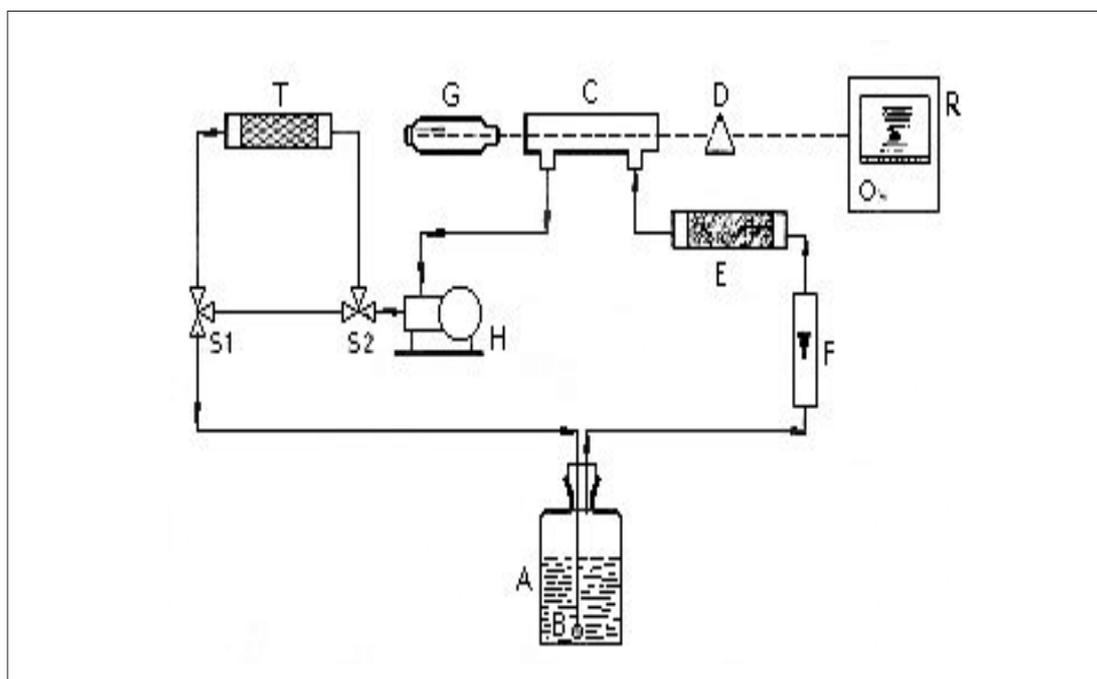


Figura 1: Schema di apparecchiatura per la determinazione del mercurio senza fiamma. A: Recipiente di reazione; B: Tubo con diffusore di vetro sinterizzato; C: Cella di misura; D: Rivelatore ad assorbimento atomico; E: Tubo di essiccamento; F: Flussimetro; G: Lampada a catodo cavo; H: Pompa dell'aria; T: Tubo a carbone attivo; R: Registratore; S₁, S₂: Rubinetti a 3 vie.

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere di grado ultrapuro. L'acqua indicata nel seguito deve essere distillata e/o deionizzata.

6.1 *Acido solforico concentrato (d=1,84)*

6.2 *Acido nitrico concentrato (d=1,42)*

6.3 *Soluzione di cloruro di stagno (II) (100 g/L)*

Introdurre 25 g di cloruro di stagno (II) diidrato ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 50 mL di HCl (6.7) in un matraccio da 250 mL e portare a volume con acqua.

Far gorgogliare azoto attraverso la soluzione per 30 minuti per rimuovere eventuali tracce di Hg.

6.4 *Soluzione di cloridrato di idrossilammina (120 g/L)*

Sciogliere 12 g di cloruro di sodio e 12 g di cloridrato di idrossilammina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) in acqua e diluire a 100 mL.

6.5 *Soluzione di permanganato di potassio (50 g/L)*

Sciogliere 50 g di permanganato di potassio (KMnO_4) in acqua e diluire a 1000 mL.

6.6 *Soluzione di persolfato di potassio (50 g/L)*

Sciogliere 50 g di persolfato di potassio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) in acqua e diluire a 1000 mL.

6.7 *Acido cloridrico concentrato ($d=1,19$)*

6.8 *Soluzione concentrata di mercurio (1 mL=1,00 mg di Hg)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

In alternativa, sciogliere 0,1354 g di cloruro di mercurio (II) (HgCl_2) in circa 70 mL di acqua, aggiungere 1 mL di acido nitrico concentrato (6.2) e portare a volume di 100 mL con acqua. Le soluzioni di riferimento per la curva di taratura si ottengono per diluizioni successive della soluzione precedente, con acqua contenente HNO_3 all'1%. Preparare almeno tre soluzioni di riferimento nel campo di applicabilità del metodo. Queste soluzioni vanno preparate giornalmente. È consigliabile preparare giornalmente, diluendo opportunamente la soluzione concentrata, una soluzione diluita di mercurio a concentrazione di 0,1 mg/L.

6.9 *Soluzione ossidante per il lavaggio della vetreria*

Sciogliere 100 g di dicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in 1000 mL di acido solforico circa 2,5 M.

6.10 *Soluzione stabilizzante*

Sciogliere 4 g di dicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in 1000 mL di acido nitrico circa 5 M.

7. Procedimento

7.1 Taratura

In 4 contenitori (5.1.10) introdurre, ad esempio, 1,0 mL; 2,0 mL; 5,0 mL e 10,0 mL della soluzione diluita di mercurio (6.8) e aggiungere acqua fino ad ottenere un volume di 100 mL; in un altro contenitore preparare un bianco introducendo 100 mL di acqua; agitare ed aggiungere 5 mL di H_2SO_4 concentrato (6.1) e 2,5 mL di HNO_3 concentrato (6.2), quindi aggiungere 15 mL di soluzione di KMnO_4 (6.5) in ogni contenitore ed attendere per 15 minuti. Aggiungere 10 mL di persolfato di potassio (6.6) e riscaldare per due ore in bagno termostatico a 95°C . Raffreddare e aggiungere 5 mL di soluzione di cloridrato di idrossilamina (6.4) per ridurre l'eccesso di ossidanti.

Attendere 30 secondi dopo la decolorazione, aggiungere 2 mL della soluzione di cloruro di stagno (II) (6.3) e collegare rapidamente il contenitore al sistema di aerazione (vedi schema Fig. 1). La pompa per la circolazione dell'aria viene preventivamente regolata per funzionare ad un flusso di 1 litro/minuto.

Eeguire la lettura quando il valore dell'assorbanza rimane costante per circa $15\div 20$ secondi.

Dopo aver deviato il flusso, tramite i rubinetti S_1 e S_2 , attraverso il filtro a carbone (5.1.9) continuare l'aerazione fino a quando l'assorbanza ritorna al valore zero. Quindi riportare i rubinetti S_1 e S_2 nella posizione di misura.

Procedere con le altre soluzioni a concentrazione nota e costruire la curva di taratura, riportando su un grafico, in ascissa i valori delle quantità di Hg in μg ed in ordinata i corrispondenti valori delle assorbanze, corrette del valore del bianco.

7.2 Determinazione

Trasferire 100 mL del campione (o una aliquota «V» diluita a 100 mL) nel contenitore (5.1.10). Aggiungere 5 mL di H_2SO_4 (6.1) e 2,5 mL di HNO_3 (6.2), agitando dopo ogni aggiunta. Aggiungere 15 mL di soluzione di permanganato di potassio (6.5). Per i campioni di acqua di scarico può essere necessario aggiungere un volume maggiore di soluzione di permanganato sino a persistenza del colore rosso-porpora per almeno 15 minuti.

Aggiungere 10 mL di soluzione di persolfato di potassio (6.6) e riscaldare per 2 ore in bagno termostatico a 95°C. Raffreddare e aggiungere 5 mL di cloridrato di idrossilammina (6.4) per ridurre l'eccesso di ossidanti e gli eventuali depositi di MnO₂.

Attendere 30 secondi, aggiungere 2 mL di cloruro di stagno (III) (6.3) e collegare rapidamente il contenitore al sistema di aerazione.

Eseguire la lettura quando il valore dell'assorbanza rimane costante per circa 15÷20 secondi.

Dopo aver deviato il flusso, tramite i rubinetti S₁ e S₂, attraverso il filtro a carbone (5.1.9) continuare l'aerazione fino a quando l'assorbanza ritorna al valore zero. Quindi riportare i rubinetti S₁ e S₂ nella posizione di misura.

8. Calcoli

Dal valore dell'assorbanza ottenuta per il campione di acqua in esame, ricavare dalla curva di taratura la quantità in µg di Hg (a).

Calcolare la concentrazione C del mercurio, in µg/L, nel campione con la relazione:

$$C = \frac{(a - a_0) \cdot 1000}{V}$$

dove:

a = µg di Hg ricavati dalla curva di taratura;

a₀ = µg di Hg nel bianco dei reattivi;

V = volume (mL) di campione sottoposto all'analisi.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da tre laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 1 µg/L di Hg hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, pari al 21%, mentre l'accuratezza è risultata pari al 2,4%.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice. Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

APPENDICE A1

- Cambiare il riempimento del tubo di essiccamento (Fig. 1, E) quando il perclorato di magnesio appare molto impaccato. Cambiare il gel di silice non appena appare la colorazione rosa.
- Ripetere sempre la taratura dopo la sostituzione dell'essiccante.
- Lavare la vetreria con soluzione ossidante (6.9). Sciacquare con acqua. Non usare solventi per l'essiccamento.

Al fine di evitare inquinamenti, tenere tutta la vetreria necessaria per la determinazione del mercurio, ben separata dalla vetreria normalmente impiegata in laboratorio.

METODO A2 – Ossidazione in forno a microonde e determinazione per spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS)

1. Principio del metodo

Il mercurio viene determinato mediante spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS) alla lunghezza d'onda di 253,7 nm utilizzando due possibili configurazioni strumentali: sistema "batch" oppure "flow injection". Il metodo si avvale di una ossidazione chimica in forno a microonde in cui avviene la decomposizione della sostanza organica e dei composti organomercurici (eventualmente presenti) e la trasformazione di tutto il mercurio presente a mercurio (II). Successivamente il mercurio (II), ridotto dal sodio boridruro a mercurio elementare, viene vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa e quindi trasferito mediante un gas inerte nella cella di misura.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del mercurio totale in campioni di acque di scarico e naturali (dolci e di mare) nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 50 µg/L. Per concentrazioni superiori a 50 µg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di mercurio pari a 0,5 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,1 µg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Sostanze organiche volatili, eventualmente presenti, possono essere eliminate nella fase di "stripping" che precede la riduzione. In tale fase viene eliminato anche l'eventuale cloro che può essere presente. La incompleta eliminazione di questi composti (sostanze organiche volatili e cloro libero) è causa di interferenza positiva poiché assorbono alla stessa lunghezza d'onda dei vapori del mercurio (253,7 nm).

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o policarbonato o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO₃ 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza.

In particolare i campioni debbono essere stabilizzati aggiungendo, subito dopo il prelievo 1 mL di HNO₃ (6.1) per ogni 100 mL di campione. Qualora si voglia determinare il solo mercurio disciolto il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da 0,45 µm (acetato

di cellulosa o policarbonato) prima di effettuare l'aggiunta di HNO_3 . L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per una lunga conservazione del campione si consiglia di acidificare come descritto in precedenza e quindi congelare.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, che consenta il montaggio del sistema "batch" e del sistema "flow injection", corredato di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici e possibilmente di sistema di intrappolamento dei vapori (vedi Appendice).

5.2 *Lampada a catodo cavo* o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.

5.3 *Cella di misura* in vetro o quarzo con finestre di quarzo o altro materiale trasparente a 253,7 nm.

La cella di misura è fissata alla camera del bruciatore e mantenuta a temperatura ambiente; negli strumenti moderni può essere riscaldata a una temperatura di 200°C tramite un apposito fornello elettrico al fine di prevenire eventuali condense dei vapori di mercurio durante la fase di lettura. La cella è allineata con la radiazione emessa dalla lampada a mercurio.

5.4 *Sistema "batch"* (vedi Fig. 1)

5.5 *Sistema "flow injection"* (vedi Fig. 2)

5.6 *Forno a microonde*, capace di generare una potenza di almeno 600 W e possibilmente in grado di monitorare sia la pressione che la temperatura all'interno dei recipienti utilizzati per la mineralizzazione.

5.7 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato* ($d=1,40$) di grado ultrapuro.

6.2 *Acido cloridrico concentrato* ($d=1,19$) di grado ultrapuro.

6.3 *Soluzione di NaBH_4 al 3% in NaOH all'1%* per sistema "batch".

Sciogliere 10 grammi di NaOH di grado ultrapuro in matraccio di polietilene da 1 litro contenente circa 500 mL di H_2O ed aggiungere gradualmente e sotto agitazione 30 grammi di NaBH_4 , quindi portare a volume con acqua. La soluzione così preparata è stabile per circa una settimana se conservata a temperatura non superiore a 4°C.

6.4 Soluzione di NaBH_4 (0,2 %) in NaOH (0,05%) per sistema "flow injection".

Sciogliere 0,5 grammi di NaOH di grado ultrapuro in matraccio di polietilene da 1 litro contenente circa 500 mL di H_2O ed aggiungere gradualmente e sotto agitazione 2 grammi di NaBH_4 , quindi portare a volume con acqua. La soluzione così preparata è stabile per circa una settimana.

Nota: il sodio boroidruro libera idrogeno a contatto con acido, dovrà pertanto essere maneggiato con cura e conservato secondo le indicazioni del fornitore.

6.5 Soluzione concentrata di mercurio (1 mg/mL)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

Le soluzioni di riferimento per la curva di taratura si ottengono per diluizioni successive della soluzione precedente, con acqua contenente HNO_3 all'1%. Preparare almeno tre soluzioni di riferimento nel campo di applicabilità del metodo.

7. Procedimento

7.1 Mineralizzazione con microonde in presenza di acido nitrico

La procedura di mineralizzazione è basata sull'esposizione controllata alle microonde di campioni in presenza di acido nitrico. Trasferire le soluzioni (campioni e bianchi) acidificate con HNO_3 (concentrazione finale di acido 1 M, compresa l'aggiunta effettuata all'atto del prelievo) in contenitori di teflon PFA chiusi ermeticamente e procedere alla mineralizzazione per almeno 10 minuti erogando una potenza variabile tra 250 e 600 W.

Il volume di campione da sottoporre a mineralizzazione, la durata della stessa e la potenza erogata dovranno tuttavia essere ottimizzati in funzione della strumentazione disponibile e della particolare matrice analizzata. Nel seguito vengono riportate, a titolo esemplificativo, le condizioni operative tipiche di due sistemi a microonde, uno dotato di controllo della temperatura applicata e l'altro che si basa sulla variazione delle potenze erogate.

Microonde con controllo della temperatura			
Stadio	Potenza (Watt)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	250	2	80
2	400	3	130
3	600	5	170

Microonde con controllo delle potenze erogate		
Stadio	Potenza (Watt)	Tempo (min)
1	250	2
2	400	3
3	600	3
4	0	1
5	600	2

In entrambi i casi sono stati utilizzati contenitori a media pressione (max 30 bar) in teflon, "liner" interno di capacità da 45 mL (massimo volume consigliato 15 mL).

Qualora risulti necessario lavorare in condizioni diverse da quelle descritte nel metodo (per esempio trattare campioni ad elevato carico organico), utilizzare, ad esempio, digestori in teflon capaci di sopportare pressioni più elevate (≥ 250 psi), allungare i tempi di esposizione

alle microonde, aumentare la concentrazione di HNO_3 (oltre 2 M) e aggiungere una soluzione di KMnO_4 (in modo da ottenere una concentrazione di 0,05 M).

7.1.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali per sistema "batch"

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali, seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi con il sistema "batch" (Fig. 1).

Tabella 1: Condizioni operative strumentali per il sistema batch

Lunghezza d'onda (nm)	253,7
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (mL)	10
Volume NaBH_4 (mL)	4

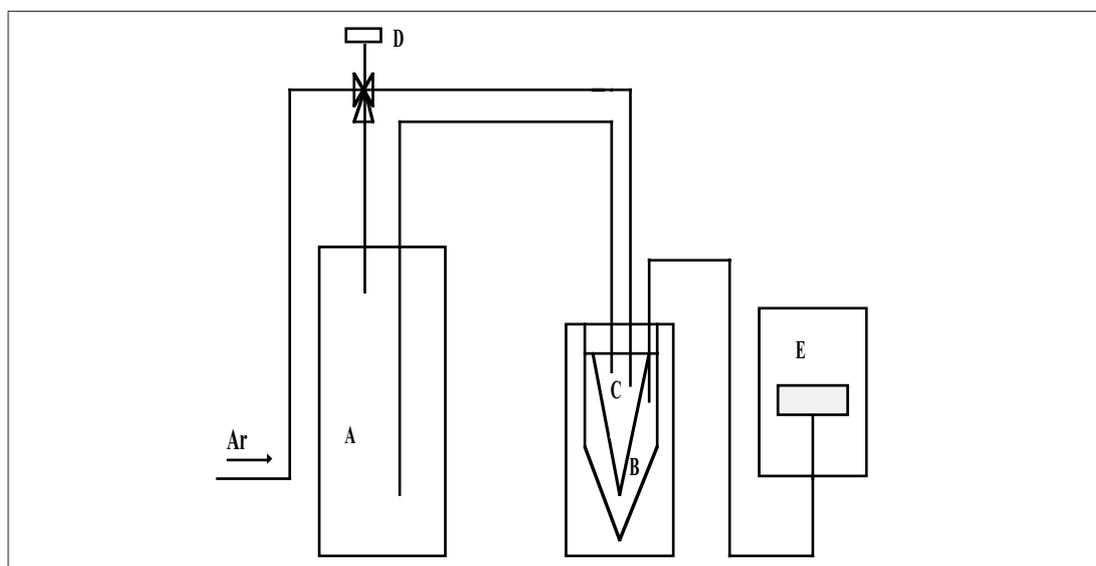


Figura 1: Esempio schematico del sistema batch. A: recipiente del riducente; B: contenitore di reazione; C: cono di immissione del riducente; D: valvola multivie; E: cella di misura.

Tabella 2: Condizioni operative tipiche per l'analisi del mercurio con il sistema "batch"

Purge 1	5 sec	
Reazione (riduzione con NaBH_4)	15 sec	lettura attivata
Purge 2	40 sec	
temp. cella	200 °C	

La fase "purge 1" ha lo scopo di eliminare dal campione composti volatili che possono interferire nella misura; per assicurare una eliminazione completa si può aumentare opportunamente la durata del "purge 1".

Durante la fase di reazione con NaBH_4 il mercurio (III) viene ridotto a mercurio metallico che viene trasferito mediante un flusso di gas inerte (Ar) nella cella di misura.

La fase "purge 2" consente la pulizia del sistema e la sua preparazione alla lettura del successivo campione.

7.1.2 Ottimizzazione dei parametri strumentali con il sistema "flow injection"

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali, seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento. In Tabb. 1a-2a sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi con il sistema "flow injection" (Fig. 2).

Tabella 1a: Condizioni operative strumentali per il sistema "flow injection"

Lunghezza d'onda (nm)	253,7
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume di campionamento (µL)	500
Temperatura cella (°C)	200
Flusso di argon (mL/min)	90
Flusso "carrier" (HCl) (mL/min)	10
Flusso riducente (NaBH ₄) (mL/min)	6

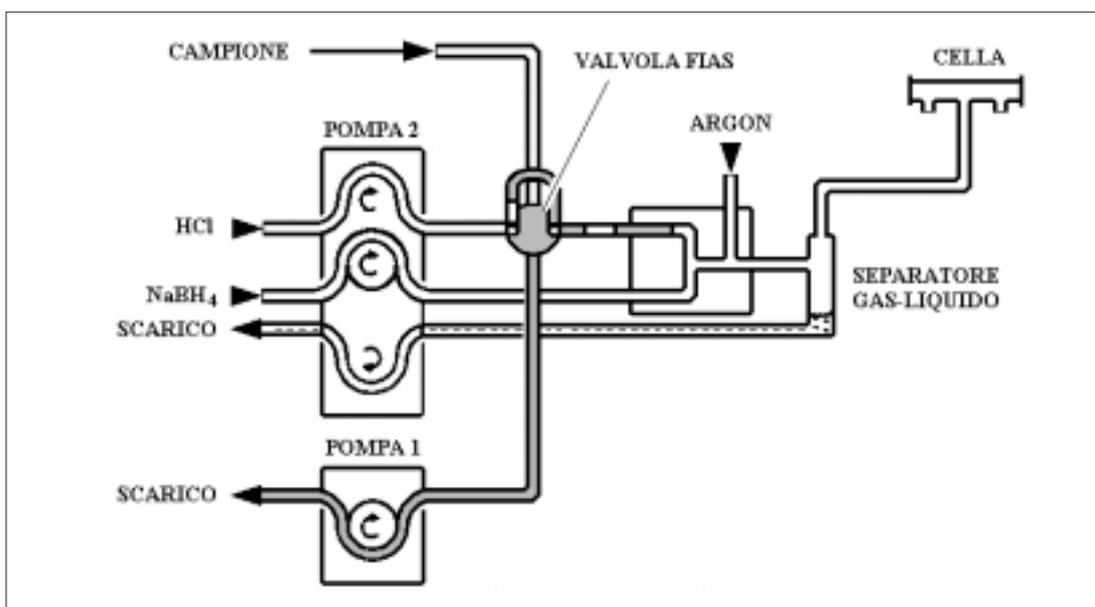


Figura 2: Esempio schematico del "Flow Injection Analysis System" (FIAS).

Tabella 2a: Condizioni operative tipiche per l'analisi del mercurio con il sistema "flow injection"

Stadio	T(s)	P1 (rpm)	P2 (rpm)	Posizione valvola	lettura
0	15	sì	sì	riempimento	
1	10	sì	sì	riempimento	
2	1	no	sì	iniezione	sì

t(s) = tempo in secondi; P1, P2 = pompa 1, pompa 2; rpm = giri/min

La procedura di analisi con il sistema "flow injection" è condotta utilizzando la soluzione riducente (6.4) e la soluzione di trasporto costituita da HCl al 3% (p/v).

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali, come descritto in (7.1.1) o (7.1.2) (nel caso che si adoperi, rispettivamente, il sistema "batch" o il "flow injection") costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.5), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni provenienti dal trattamento di mineralizzazione effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione proveniente dal trattamento di mineralizzazione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi, seguendo le indicazioni riportate in 7.2.1 avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale del mercurio presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione di mercurio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. **Qualità del dato**

Prove effettuate (n=5) da due laboratori, uno che ha utilizzato la procedura "batch" e l'altro

la procedura "flow injection", su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 0,5-5 µg/L di mercurio inorganico, hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, entro il 5%.

Va tenuto presente che la precisione di un metodo generalmente peggiora all'aumentare della complessità della matrice.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiale di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO A3 – Ossidazione in forno a microonde e determinazione per spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS) e amalgama su oro

1. Principio del metodo

Il mercurio viene determinato mediante spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS) alla lunghezza d'onda di 253,7 nm utilizzando due possibili configurazioni strumentali: sistema "batch" oppure "flow injection". Il metodo si avvale di una ossidazione chimica in forno a microonde in cui avviene la decomposizione della sostanza organica e dei composti organomercurici e la trasformazione di tutto il mercurio presente a mercurio (II). Successivamente il mercurio (II), ridotto dal sodio boroidruro a mercurio elementare, viene vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa e quindi trasferito mediante un gas inerte dapprima su una retina di oro (amalgama) e, successivamente, nella cella di misura.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del mercurio totale in campioni di acque di scarico e naturali (dolci e di mare) nell'intervallo di concentrazione da 0,01 a 0,50 µg/L. Concentrazioni superiori a 0,50 µg/L possono essere determinate direttamente senza utilizzo dell'amalgama (vedi metodo A2).

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di mercurio pari a 10 ng/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 2 ng/L.

3. Interferenze e cause di errore

Vale quanto riportato al Capitolo 3 del metodo A2.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare considerando le basse concentrazioni di mercurio da analizzare, il campionamento e la conservazione dei campioni possono rappresentare se effettuati erroneamente, una importante sorgente di

contaminazione. Per ridurre drasticamente questo rischio effettuare il prelievo con recipienti (polipropilene o policarbonato o altro materiale caratterizzato da una irrilevante capacità di cessione e adsorbimento di metalli) preventivamente trattati con HNO_3 1 M per 48 ore e quindi neutralizzati effettuando lavaggi con acqua ad elevato grado di purezza.

I campioni debbono essere stabilizzati aggiungendo, subito dopo il prelievo, 1 mL di HNO_3 concentrato di grado ultrapuro per ogni 100 mL di campione. L'analisi deve essere effettuata prima possibile e, comunque, entro una settimana. Qualora si voglia determinare il solo mercurio disciolto, il campione deve essere filtrato sotto pressione con corrente d'azoto di grado ultrapuro attraverso un filtro a membrana in policarbonato da $0,45 \mu\text{m}$ (precedentemente condizionato secondo la procedura descritta per i contenitori), prima di effettuare l'aggiunta di HNO_3 . Per una lunga conservazione del campione si consiglia di acidificare come descritto in precedenza e quindi congelare.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico*, che consenta il montaggio del sistema "batch" e del sistema "flow injection" corredato di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici, del dispositivo per l'arricchimento del mercurio mediante amalgama su oro e di un sistema di intrappolamento dei vapori (vedi Appendice).

Per le altre apparecchiature vale quanto riportato al Capitolo 5, dal Paragrafo 5.2 al Paragrafo 5.7 del metodo A2.

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)* di grado ultrapuro.

6.2 *Acido cloridrico concentrato ($d=1,19$)* di grado ultrapuro.

6.3 *Soluzione di NaBH_4 al 3% in NaOH all'1%* per sistema "batch".

Vale quanto riportato al Paragrafo 6.3 del metodo A2.

6.4 *Soluzione di NaBH_4 (0,2%) in NaOH (0,05%)* per sistema "flow injection".

Vale quanto riportato al Paragrafo 6.4 del metodo A2.

Nota: *il sodio boroidruro libera idrogeno a contatto con acido, dovrà pertanto essere maneggiato con cura e conservato secondo le indicazioni del fornitore.*

6.5 *Soluzione concentrata di mercurio (1 mg/mL)*

Vale quanto riportato al Paragrafo 6.5 del metodo A2.

7. Procedimento

7.1 Mineralizzazione con microonde in presenza di acido nitrico

Vale quanto riportato al Paragrafo 7.1 del metodo A2.

7.1.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali per sistema "batch"

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali, seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento. In Tabb. 3-4 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi con il sistema "batch" (Fig. 1 metodo A2).

Tabella 3: Condizioni operative strumentali per il sistema "batch"

Lunghezza d'onda (nm)	253,7
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (mL)	10
Volume di NaBH ₄ (mL)	4

Tabella 4: Condizioni operative tipiche per l'analisi del mercurio con il sistema "batch"

Purge 1	40 sec	
Reazione (riduzione con NaBH ₄)	10 sec	lettura attivata
Purge 2	30 sec	
temp. cella	200 °C	

Durante la fase di reazione con NaBH₄ il mercurio (II) viene ridotto a mercurio metallico e trasferito mediante un flusso di gas inerte (Ar) su una retina di oro sulla quale il mercurio si amalgama consentendo, attraverso successivi arricchimenti, di aumentare la sensibilità strumentale. Effettuare quindi il riscaldamento (T=200°C) della retina di oro; in questa fase l'apertura di una valvola consente il passaggio di un flusso di argon (purificato a seguito del passaggio attraverso una maglia di oro) che trasferisce il mercurio atomico nella cella di misura.

7.1.2 Ottimizzazione dei parametri strumentali con il sistema "flow injection"

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali, seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento. In Tabb. 3a-4a sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi con il sistema "flow injection" (Fig. 2 metodo A2).

Tabella 3a: Condizioni operative strumentali per il sistema "flow injection"

Lunghezza d'onda (nm)	253,7
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume di campionamento (μL)	1000
Temperatura cella ($^{\circ}\text{C}$)	200
Flusso di argon (mL/min)	90
Flusso "carrier" (HCl) (mL/min)	10
Flusso riducente (NaBH_4) (mL/min)	6

Tabella 4a: Condizioni operative tipiche per l'analisi del mercurio con il sistema "flow injection"

Stadio	t (s)	P1 (rpm)	P2 (rpm)	Posizione valvola	lettura
pre-fill	15	sì	sì	riempimento	
1	10	sì	sì	riempimento	
2	20	no	sì	iniezione	
3	20	no	sì	iniezione	sì

t(s) = tempo in secondi; P1, P2 = pompa 1, pompa 2; rpm = giri/min

La procedura di analisi con il sistema FIAS è condotta utilizzando la soluzione riducente (6.4) e la soluzione di trasporto costituita da HCl al 3% (p/v).

Al fine di ottenere una idonea risposta strumentale l'operatore dovrà realizzare un opportuno arricchimento del mercurio sull'amalgama mediante ripetizione degli stadi 1 e 2. Passare quindi allo stadio n. 3, effettuando il riscaldamento ($T=200^{\circ}\text{C}$) della retina di oro contenuta nell'amalgama; in questa fase l'apertura di una valvola consente il passaggio di un flusso di argon che trasferisce il mercurio atomico nella cella di misura.

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Vale quanto riportato al Sottoparagrafo 7.2.1 del metodo A2.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Vale quanto riportato al Sottoparagrafo 7.2.2 del metodo A2.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

Vale quanto riportato al Paragrafo 8.1 del metodo A2. Tener conto del fattore di arricchimento, vale a dire il volume di campione concentrato sull'amalgama.

8.2 Metodo delle aggiunte

Vale quanto riportato al Paragrafo 8.2 del metodo A2. Tener conto del fattore di arricchimento, vale a dire il volume di campione concentrato sull'amalgama.

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=5$) da due laboratori, uno che ha utilizzato la procedura "batch" con amalgama e l'altro la procedura "flow injection" con amalgama, su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti $0,05-1 \mu\text{g/L}$ di mercurio inorganico, hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, entro il 5%. Va tenuto presente che la precisione di un metodo generalmente peggiora all'aumentare della complessità della matrice.

Nelle misure condotte con il sistema in "batch" sono stati effettuati tre arricchimenti da 10 mL ciascuno, mentre con il "flow injection" sono stati concentrati sull'amalgama 30 mL di campione.

APPENDICE

Raccomandazioni sull'uso in sicurezza di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico a vapori freddi

I vapori di mercurio metallico prodotti a seguito della reazione con sodio boroidruro sono altamente tossici e rappresentano, se inalati, un serio pericolo per l'operatore. Si consiglia pertanto di procedere ad un intrappolamento di tali vapori. Ciò si realizza attraverso un sistema a circolazione chiusa come quello riportato in Fig. 3. I vapori di mercurio elementare vengono trasportati mediante un flusso di gas inerte (Ar) attraverso il tubo (d) nella cella di misura (A), chiusa all'estremità da finestre (f) costituite di materiale trasparente a $253,7 \text{ nm}$. Successivamente vengono convogliati tramite i tubi di collegamento (e) prima in una trappola di essiccazione (B) e poi in una trappola (C) contenente un filtro a carbone attivo che trattiene il mercurio. L'uscita della trappola a carbone attivo (g) è collegata, tramite un tubo, ad una cappa aspirante provvista anch'essa di filtro a carbone attivo. Il carbone attivo deve essere sostituito periodicamente e sottoposto a smaltimento nel rispetto delle normative vigenti.

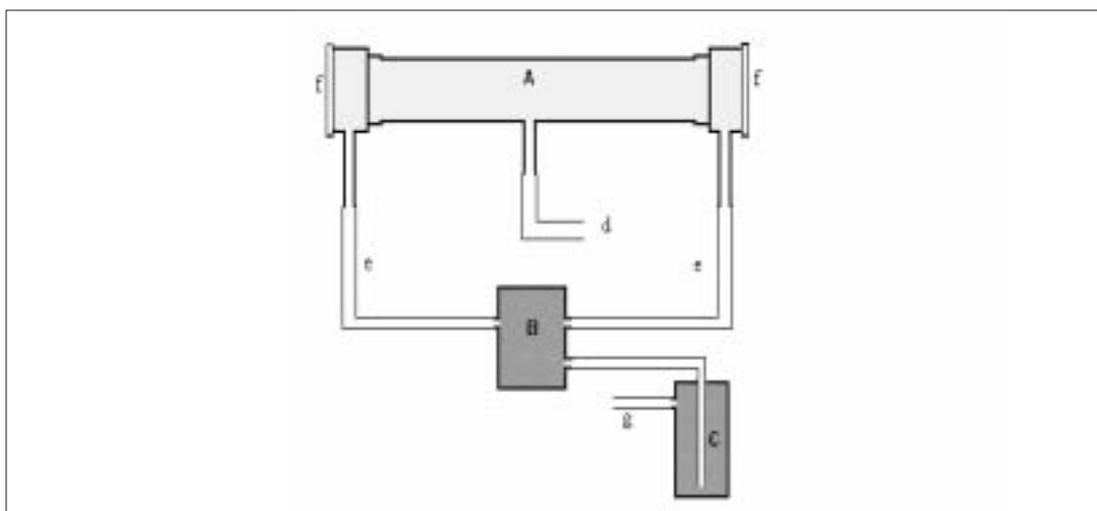


Figura 3: Descrizione schematica del sistema a circolazione chiusa utilizzato per intrappolare i vapori di mercurio.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-22/3-24.

COSSA S. & NOEL J. (1987): "Concentration of mercury in near shore surface waters of the Bay of Biscay and in the Gironde estuary", *Mar. Chem.*, **20**, 389-396.

FERRARA R., SERITTI A., BARGHIGIANI C. & PETROSINO A. (1986): "Mercury levels in the dissolved and particulate fractions of the Tyrrhenian sea", *Mar. Chem.*, **18**, 227-232.

FERRARA R., SERITTI A., BARGHIGIANI C. & PETROSINO A. (1980): "Improved instrument for mercury determination by atomic fluorescence spectrometry with a high-frequency electrodeless discharge lamp", *Analyt. Chim. Acta*, **117**, 391-395.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 17-20.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 244-252.

ISO (1983): "Determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry - Part 1: Method after digestion with permanganate-peroxodisulfate", 5666/1, 16-21.

MOORE J.W. & RAMAMOORTHY S. (1983): "Heavy metals in natural waters-Applied monitoring and impact assessment", De Santo Ed., Springer-Verlag, New York.

PAGANO S.T., SMITH B.W. & WINEFORDNER J.D. (1994): "Determination of mercury in microwave-digested soil by laser-excited atomic fluorescence spectrometry with electrothermal atomization", *Talanta*, **41**, 2073-2078.