

Rapporti tecnici

INGV

Determinazione di anioni inorganici e fosfati in acque naturali mediante cromatografia ionica: applicazioni della colonna Dionex IonPac AS19-4 μm

323



Direttore Responsabile

Stefano GRESTA

Editorial Board

Luigi CUCCI - Editor in Chief (INGV - RM1)

Raffaele AZZARO (INGV-CT)

Mario CASTELLANO (INGV-NA)

Viviana CASTELLI (INGV-BO)

Rosa Anna CORSARO (INGV-CT)

Mauro DI VITO (INGV-NA)

Antonio GUARNIERI (INGV-BO)

Marcello LIOTTA (INGV-PA)

Mario MATTIA (INGV-CT)

Milena MORETTI (INGV-CNT)

Nicola PAGLIUCA (INGV-RM1)

Umberto SCIACCA (INGV-RM2)

Alessandro SETTIMI (INGV-RM2)

Salvatore STRAMONDO (INGV-CNT)

Andrea TERTULLIANI (INGV-RM1)

Aldo WINKLER (INGV-RM2)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - Referente

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860068

redazionecen@ingv.it

in collaborazione con:

Barbara Angioni (RM1)



Rapporti tecnici INGV

**DETERMINAZIONE DI ANIONI INORGANICI E FOSFATI IN
ACQUE NATURALI MEDIANTE CROMATOLOGRAFIA IONICA:
APPLICAZIONI DELLA COLONNA DIONEX IONPAC AS19-4 μm**

Vincenzo Prano, Marcello Liotta, Salvatore Francofonte

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo)

323

Indice

Introduzione	7
1. Principio del metodo	7
2. Configurazione strumentale	7
3. Condizioni analitiche	8
A – Gradiente	9
B – Isocratica	9
4. Risultati e discussioni	9
4.1 Preparazione miscele	9
4.2 Calibrazione	10
4.3 Controllo di qualità	14
4.4 Campioni di acque naturali	14
5. Conclusioni	18
Bibliografia	18

Introduzione

La determinazione di anioni inorganici nelle acque naturali, sotterranee e superficiali, così come nelle acque reflue e potabili, è una delle applicazioni più importanti della cromatografia ionica (IC). Con questa tecnica si possono comunemente determinare i principali anioni inorganici: fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato e solfato. Utilizzando specifiche metodologie oltre ai predetti analiti, si può determinare anche il fosfato durante la medesima analisi.

La determinazione dei fosfati nelle acque riveste una notevole importanza in considerazione del fatto che il fosfato rappresenta un possibile indice di inquinamento per la presenza di questa sostanza in moltissimi composti chimici, quali: detersivi domestici ed industriali, fertilizzanti ecc. La quantità di fosfati, nelle acque naturali, quando è di origine minerale e non indica inquinamento, raggiunge concentrazioni appena dosabili, mentre concentrazioni elevate e quindi misurabili, sono indice di inquinamento. Il fosfato è uno dei nutrienti di maggiore importanza nelle acque, la sua presenza in concentrazioni consistenti, può essere responsabile di manifestazioni eutrofiche ed ipertrofiche nelle acque superficiali.

Data la sua importanza nel condizionare il funzionamento degli ecosistemi acquatici, esso è incluso nella lista dei cosiddetti macrodescrittori utilizzati per definire lo stato chimico delle acque fluviali e lacustri e per valutare, lo stato trofico delle acque.

La determinazione del fosfato viene comunemente effettuata utilizzando l'analisi spettrofotometrica dell'eteropoliacido fosfomolibdico formatosi in seguito alla reazione con molibdato in ambiente acido ed in presenza di idoneo riducente. Tuttavia questo, metodo ampiamente utilizzato, consente la determinazione del singolo analita e non consente quindi la caratterizzazione chimica del campione. La cromatografia ionica, invece, presenta il vantaggio di essere una tecnica multi-elementare che consente di determinare in breve tempo tutti i costituenti maggiori disciolti nelle acque.

In questo rapporto tecnico viene descritta la determinazione del fosfato e dei costituenti maggiori nelle acque naturali utilizzando, un cromatografo Thermo Scientific Dionex ICS 5000⁺, equipaggiato con una colonna a scambio anionico "Dionex AS19 4µm", un generatore di eluente a idrossido di potassio (KOH), un soppressore elettrochimico ed un rivelatore a cella conduttimetrica.

1. Principio del metodo

Il metodo è basato sulla determinazione simultanea di specie anioniche mediante cromatografia ionica (fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato, solfato e fosfato). Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti, mediante colonna a scambio ionico in base alla loro affinità per la fase stazionaria. I singoli analiti fuoriescono quindi dalla colonna con tempi differenti di ritenzione. L'eluente, contenente gli analiti, passa poi attraverso un dispositivo elettrochimico post-colonna detto soppressore che, generando ioni H⁺ per elettrolisi, neutralizza l'eluente e abbassa la sua conducibilità di fondo, consentendo di risolvere meglio il segnale dell'analita, che viene rivelato mediante un conduttimetro in linea.

Il riconoscimento degli analiti avviene per confronto dei tempi di ritenzione dei picchi del campione con quelli di una soluzione di riferimento. Dall'integrazione delle aree dei singoli picchi cromatografici si ricavano le concentrazioni degli analiti, mediante confronto con curve di taratura ottenute iniettando, nelle stesse condizioni sperimentali adottate per i campioni, soluzioni a concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitica.

2. Configurazione strumentale

La strumentazione utilizzata per questo lavoro è un cromatografo Thermo Scientific Dionex ICS-5000⁺ composto da tre moduli:

1. un sistema a singola pompa a doppio pistone;
2. un generatore di eluente con modulo RFIC;
Eluente: KOH prodotto da un generatore di eluente (EG) equipaggiato con una cartuccia Dionex EGC 500 KOH e una trappola CR-ATC 500;
3. modulo integrato cromatografo/rivelatore, con due zone separate a temperatura accuratamente controllata:
 - ✓ Colonna Analitica Dionex IonPac AS19-4µm (4 x 250 mm).

- ✓ Pre-colonna Dionex IonPac AG19-4 μ m (4 x 50 mm).
- ✓ Rivelatore di conducibilità con soppressore ASRS-500, 4 mm e CRD 200 4 mm RFIC. Chromeleon® Chromatography Data System software Version 7.

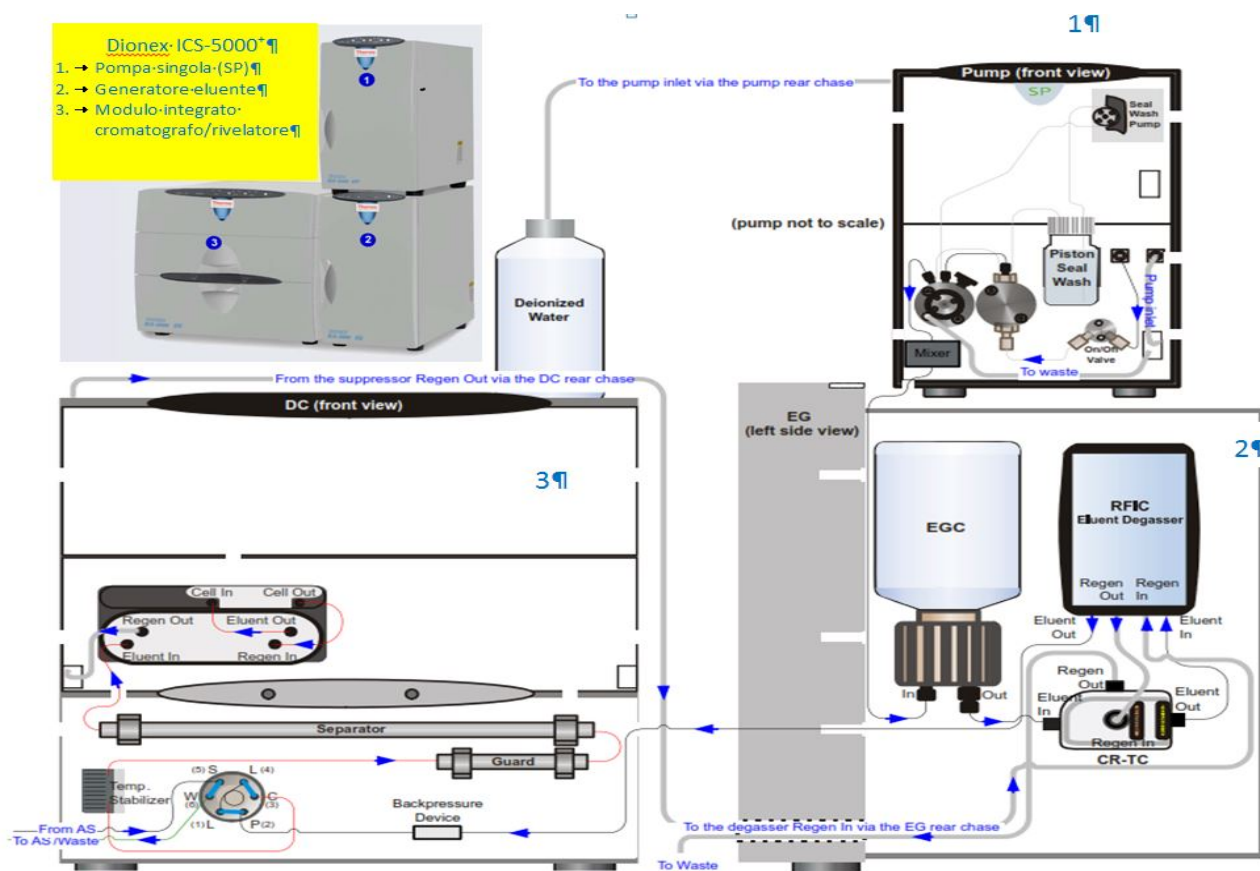


Figura 1. Schema Dionex ICS-5000⁺ (SP).

3. Condizioni analitiche

Nella seguente tabella sono indicate le condizioni analitiche dei metodi utilizzati.

	Condizione A GRADIENTE		Condizione B ISOCRATICA	
Colonna analitica	Dionex IonPac AS19 – 4 μ m (4 x 250 mm)			
Pre-colonna	Dionex IonPac AG19 – 4 μ m (4 x 50 mm)			
Generatore di Eluente	KOH prodotto da un generatore di eluente equipaggiato con una cartuccia Dionex ECG 500 KOH.			
Concentrazione Eluente	Time	Concentrazione	Time	Concentrazione
	8 min	20 mM	12 min	40 mM
	8 – 20 min	20-45 mM		
	20 – 22,2 min	45 mM		
22,3 – 30 min	20 mM			

Flusso eluente	1.00 L/min.	
Volume iniezione	25 µL	
Tempo analisi	30 min	12 min
Pressione	~3200 psi	
Temperatura comparto colonna	30°C	
Temperatura comparto cella	35°C	
Corrente soppressore	112 mA	99 mA

Tabella 1. Condizioni analitiche.

La colonna Dionex IonPac AS19-4µm in combinazione con la pre-colonna Dionex IonPac AG19-4µm, è stata progettata per l'analisi di anioni inorganici utilizzando idrossido di potassio come eluente, sia in condizioni di flusso isocratico che a gradiente, essa presenta un'elevata efficienza e un'alta selettività. Ciò è dovuto al fatto che l'AS19-4µm essendo costituita da particelle del diametro di 4µm ha un'elevata capacità di scambio anionico 240 µeq/colonna e quindi ha una maggiore densità di gruppi anionici di scambio.

La fase mobile viene preparata con un generatore di eluente, che permette di produrre automaticamente l'eluente mantenendo costante la sua concentrazione (condizione isocratica) o variando la sua concentrazione durante la corsa analitica (condizione a gradiente) utilizzando una cartuccia di KOH concentrato e dell'acqua deionizzata. L'uso di un generatore di eluente, rispetto all'uso di eluenti preparati manualmente, fornisce una linea di base stabile, migliori prestazioni e maggiore riproducibilità.

Nelle condizioni di concentrazione variabile (gradiente), è importante utilizzare degli eluenti che producono uno spostamento minimo della linea di base della conducibilità durante la corsa cromatografica, nonché un tempo di riequilibrio molto veloce tra una corsa e l'altra. L'idrossido di potassio ha un effetto minimo sulle variazioni sulla linea di base, ad esempio come riportato nel manuale della casa produttrice, con un gradiente che inizia con una concentrazione di 10 mM e termina con una concentrazione di 60 mM, si ha una variazione della linea di base da 1 a 2 mS.

Condizione A - Gradiente

Il generatore di eluente produce un eluente con una concentrazione di 20 mM per i primi 8 min della corsa cromatografica. Da 8 a 20 min il generatore aumenta la concentrazione fino a 45 mM che rimarrà costante per poco più di 2 min, in modo da consentire che l'ultimo analita (fosfato) venga determinato mentre la concentrazione dell'eluente è pari a 45 mM. Infine il generatore riporta il valore di concentrazione a 20 mM e lo mantiene costante per circa 8 min, per minimizzare gli effetti della variazioni della linea di base descritti in precedenza. Il tempo totale di analisi raggiunge quindi 30 min.

Condizione B - Isocratica

In queste condizioni il generatore produce un eluente (KOH) con una concentrazione di 40 mM e il tempo della corsa cromatografica è di 12 min.

4. Risultati e discussioni

4.1 Preparazione miscele

La calibrazione dello strumento viene effettuata mediante l'introduzione di miscele multi-elementari, ottenute per diluizione gravimetrica di una miscela madre preparata con soluzioni standard certificate della Merck KGaA, riportate di seguito:

- ✓ Fluoruro – soluzione standard riferibile a SRM di NIST NaF in H₂O 1000 mg/L F⁻.
- ✓ Cloruro – soluzione standard riferibile a SRM di NIST NaCl in H₂O 1000 mg/L Cl⁻.
- ✓ Bromuro – soluzione standard riferibile a SRM di NIST NaBr in H₂O 1000 mg/L Br⁻.

- ✓ Nitrato – soluzione standard riferibile a SRM di NIST NaNO₃ in H₂O 1000 mg/L NO₃⁻.
- ✓ Solfato – soluzione standard riferibile a SRM di NIST NaSO₄ in H₂O 1000 mg/L SO₄²⁻.
- ✓ Fosfato – soluzione standard riferibile a SRM di NIST NaH₂PO₄ in H₂O 1000 mg/L PO₄³⁻.

Le concentrazioni relative dei vari elementi della miscela madre sono state stabilite basandosi sulla composizione media delle acque naturali (in esse, per esempio sono sempre presenti quantità elevate di cloro e minori quantità di bromo). Le curve di taratura sono state ottenute dall'analisi di otto livelli di calibrazione. Le concentrazioni di ogni uno di essi sono riportate nella tabella seguente.

Livello	1	2	3	4	5	6	7	8
F ⁻	1,87E-02	4,69E-02	9,42E-02	1,86E-01	4,50E-01	8,62E-01	1,58E+00	2,72E+00
Cl ⁻	7,47E-01	1,87E+00	3,75E+00	7,43E+00	1,79E+01	3,44E+01	6,31E+01	1,08E+02
Br ⁻	7,48E-02	1,87E-01	3,76E-01	7,44E-01	1,80E+00	3,44E+00	6,32E+00	1,09E+01
NO ₃ ⁻	3,75E-01	9,37E-01	1,88E+00	3,72E+00	8,99E+00	1,72E+01	3,16E+01	5,43E+01
SO ₄ ²⁻	7,46E-01	1,87E+00	3,75E+00	7,41E+00	1,79E+01	3,43E+01	6,29E+01	1,08E+02
PO ₄ ³⁻	9,35E-03	2,34E-02	4,70E-02	9,29E-02	2,24E-01	4,30E-01	7,89E-01	1,36E+00

Tabella 2. Concentrazioni degli anioni espresse in mg/L per ciascun livello di calibrazione.

4.2 Calibrazione

La calibrazione dello strumento è stata effettuata nelle condizioni analitiche precedentemente descritte. La prima, denominata condizione A, ha una generazione di eluente a gradiente e un tempo di analisi di 30 min, mentre la seconda, denominata condizione B, l'eluente viene generato isocraticamente e il tempo dell'analisi è di 12 min; quest'ultima viene definita "Fast run" perché consente una rapida determinazione di tutti gli analiti. Di seguito saranno confrontate le due condizioni. In figura 2 sono mostrati le sovrapposizioni dei cromatogrammi degli 8 livelli di calibrazione, rispettivamente della condizione A e B.

Il cromatogramma è il risultato visivo di ogni separazione. Esso descrive l'andamento del segnale del rivelatore in funzione del tempo, a partire dall'istante in cui la miscela viene introdotta nella colonna.

Il segnale dovuto al passaggio dell'eluente è costante nel tempo, per cui al passare degli analiti attraverso il detector, il segnale aumenta fino a raggiungere un massimo e poi torna alla linea di base. Il segnale completo, registrato per ogni sostanza eluita, viene chiamato picco cromatografico. Ogni picco corrisponde ad un componente del campione iniettato, ed è contraddistinto dall'abbondanza relativa e da uno specifico tempo di ritenzione, ovvero il tempo che un componente della miscela iniettata impiega a percorrere la colonna, cioè dall'iniezione all'istante in cui è registrato il massimo del segnale cromatografico. L'area totale sottesa ai picchi è proporzionale alla quantità di ogni singolo componente separato e viene quindi utilizzata come parametro nelle analisi quantitative.

Il tempo di ritenzione di ogni molecola è un valore relativo, che dipende dal tipo di fase stazionaria, dalla lunghezza della colonna e della fase mobile. Utilizzando lo stesso sistema cromatografico nelle stesse condizioni di analisi, il tempo di ritenzione rimane una caratteristica costante e fondamentale per l'identificazione di ogni molecola della miscela.

Come si può notare, in entrambe le condizioni si ottiene un'ottima risoluzione di ogni singolo analita. Sebbene l'altezza relativa dei picchi del fosfato sia molto bassa rispetto agli altri analiti, ingrandendo la porzione di cromatogramma nell'intorno prossimo al suo tempo di ritenzione, si nota che in entrambe le condizioni si ottiene una buona risoluzione nell'intervallo di concentrazione da noi posto (0,00935 a 1,36 mg/L). Dai cromatogrammi si nota che l'ordine di uscita degli analiti dalla colonna è differente per le due condizioni. In particolare il tempo di ritenzione del solfato diminuisce notevolmente nella condizione B (isocratica), esso ricade tra il cloruro e il bromuro. Il tempo di ritenzione di ogni specie ionica dipende dal

relativo coefficiente di distribuzione tra le due fasi. I fattori che fanno variare questo parametro sono numerosi: caratteristiche della fase solida e liquida, temperatura, carica e dimensione degli ioni. In questo caso, il variare del tempo di ritenzione degli analiti è da imputare alla variazione della concentrazione della fase mobile, poiché tutti gli altri fattori rimangono invariati nelle due condizioni cromatografiche.

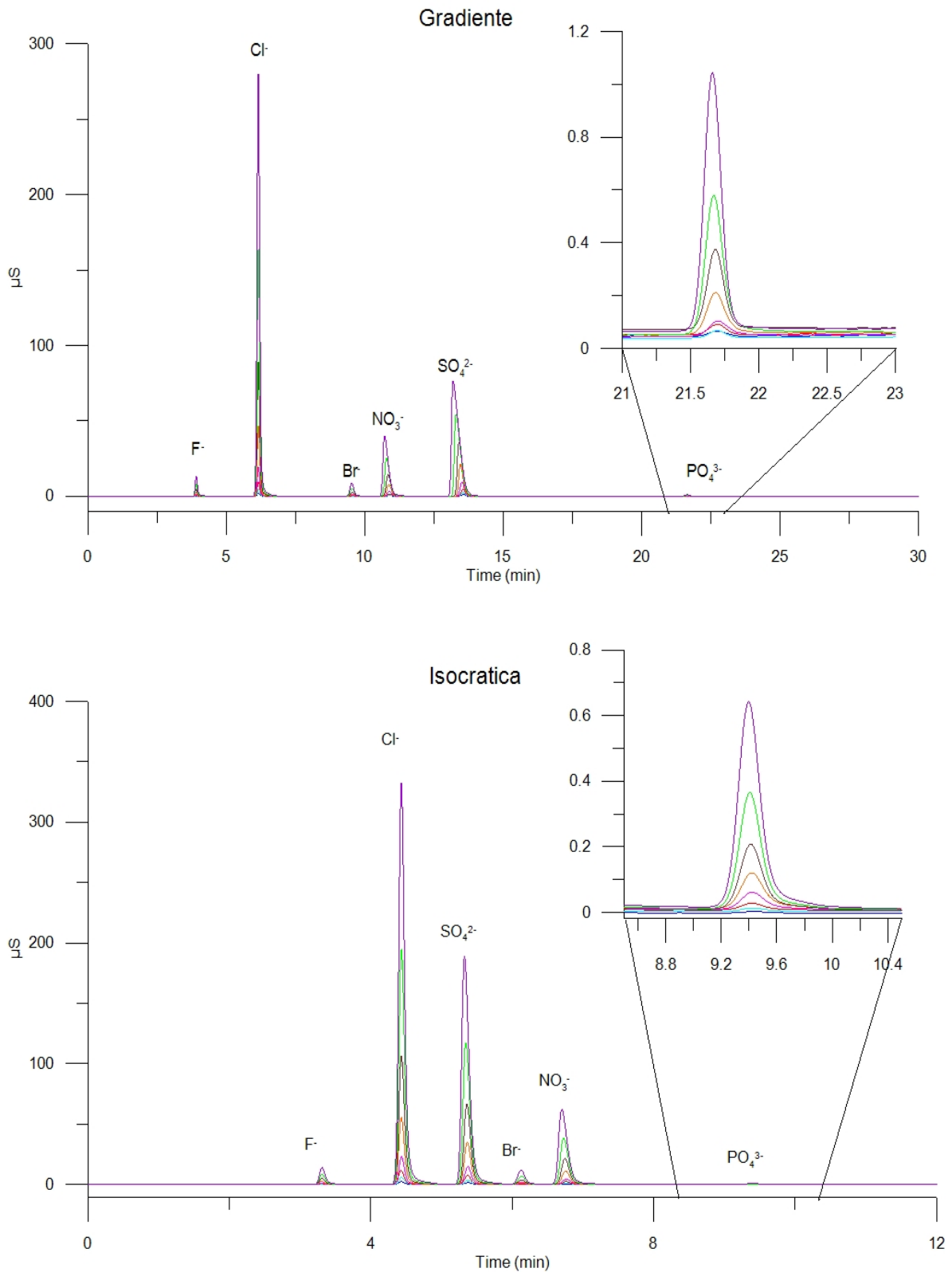


Figura 2. Sovrapposizione cromatogrammi degli 8 livelli di calibrazione per la condizione A e B.

Le funzioni delle curve di calibrazione per ogni analita sono state calcolate ponendo in ordinata l'area dei picchi dell'analita ed in ascissa le concentrazioni nominali dello stesso per ciascun livello di calibrazione. In particolare sono state utilizzate delle curve con forma quadratica (polinomiale di grado 2) con coefficienti di determinazione prossimi a uno per quasi tutti gli analiti, ad eccezione del fosfato (circa 0,9998 nella condizione A e 0,9987 nella condizione B), questi valori sono ottimi per questo analita, perché con altre configurazioni cromatografiche non si raggiungono questi risultati, come riportato nelle note applicative n. 133 della Dionex (adesso integrata in Thermo Scientific) e n. 135 della Thermo Scientific con un range di 0,1-100 mg/L dello ione fosfato, ottengono un coefficiente di determinazione pari a 0,9967 e 0,9963.

Nelle tabelle 3 e 4 sono riportati nel dettaglio i coefficienti di determinazioni di ogni analita, ottenuti dall'interpolazione degli otto livelli di calibrazione, il range composizionale, il tempo di ritenzione, il tipo di regressione utilizzata, il parametro utilizzato per quest'ultima, la deviazione standard relativa ed il numero di punti della regressione per ogni analita, rispettivamente per le condizione A e B.

Analita	Range	Tempo di Ritenzione	Regressione Utilizzata	Parametro Utilizzato per la Regressione	Numero di Punti	Deviazione standard relativa	Coefficiente di Determinazione
	mg/L	min				%	
F ⁻	1,87E-02 ÷ 2,72E+00	3,917±0,007	Quad, WithOffset	Area	8	9,47E-01	0,99996
Cl ⁻	7,47E-01 ÷ 1,08E+02	6,168±0,003	Quad, WithOffset	Area	8	5,91E-01	0,99999
Br ⁻	7,48E-02 ÷ 1,09E+01	9,564±0,018	Quad, WithOffset	Area	8	1,19E+00	0,99994
NO ₃ ⁻	3,75E-01 ÷ 5,43E+01	10,86±0,096	Quad, WithOffset	Area	8	5,97E-01	0,99999
SO ₄ ²⁻	7,46E-01 ÷ 1,08E+02	13,45±0,184	Quad, WithOffset	Area	8	4,62E-01	0,99999
PO ₄ ³⁻	9,35E-03 ÷ 1,36E+00	21,68±0,020	Quad, WithOffset	Area	8	2,28E+00	0,99977

Tabella 3. Parametri della calibrazione per le condizioni analitiche A (gradiente).

Analita	Range	Tempo di Ritenzione	Regressione Utilizzata	Parametro Utilizzato per la Regressione	Numero di Punti	Deviazione standard relativa	Coefficiente di Determinazione
	mg/L	min				%	
F ⁻	1,87E-02 ÷ 2,72E+00	3,304±0,004	Quad, WithOffset	Area	8	6,70E-01	0,99998
Cl ⁻	7,47E-01 ÷ 1,08E+02	4,432±0,002	Quad, WithOffset	Area	8	9,51E-02	1,00000
SO ₄ ²⁻	7,46E-01 ÷ 1,08E+02	5,344±0,018	Quad, WithOffset	Area	8	6,40E-02	1,00000
Br ⁻	7,48E-02 ÷ 1,09E+01	6,130±0,003	Quad, WithOffset	Area	8	5,53E-01	0,99999
NO ₃ ⁻	3,75E-01 ÷ 5,43E+01	6,726±0,023	Quad, WithOffset	Area	8	1,49E-01	1,00000
PO ₄ ³⁻	9,35E-03 ÷ 1,36E+00	9,407±0,011	Quad, WithOffset	Area	8	4,89E+00	0,99892

Tabella 4. Parametri della calibrazione per le condizioni analitiche B (isocratica).

Nella figura 3 vengono riportate le curve di calibrazione di ogni analita sia per la condizione A che B. Si evince chiaramente la qualità delle curve ottenute. Inoltre si può notare che le aree di ogni singolo analita sono molto simili nelle due diverse condizioni cromatografiche ad eccezione del fosfato, questo è dovuto al fatto che nella condizione gradiente come detto in precedenza la linea di base subisce uno spostamento più evidente durante la corsa cromatografica rispetto alla condizione isocratica, come si può osservare nella porzione ingrandita della figura 2.

I limiti di rivelabilità e la riproducibilità del metodo soddisfano in pieno i requisiti riportati nel metodo APAT-IRSA n. 4020 e nell'allegato III del D.L. n. 31 del 2 febbraio 2001. In particolare, per quanto concerne la riproducibilità del metodo è stato osservato che le concentrazioni degli analiti del campione certificato determinate durante sessioni analitiche differenti mostrano una deviazione standard spesso inferiore al 4% (bene al di sotto dei limiti comunemente riportati: 10%).

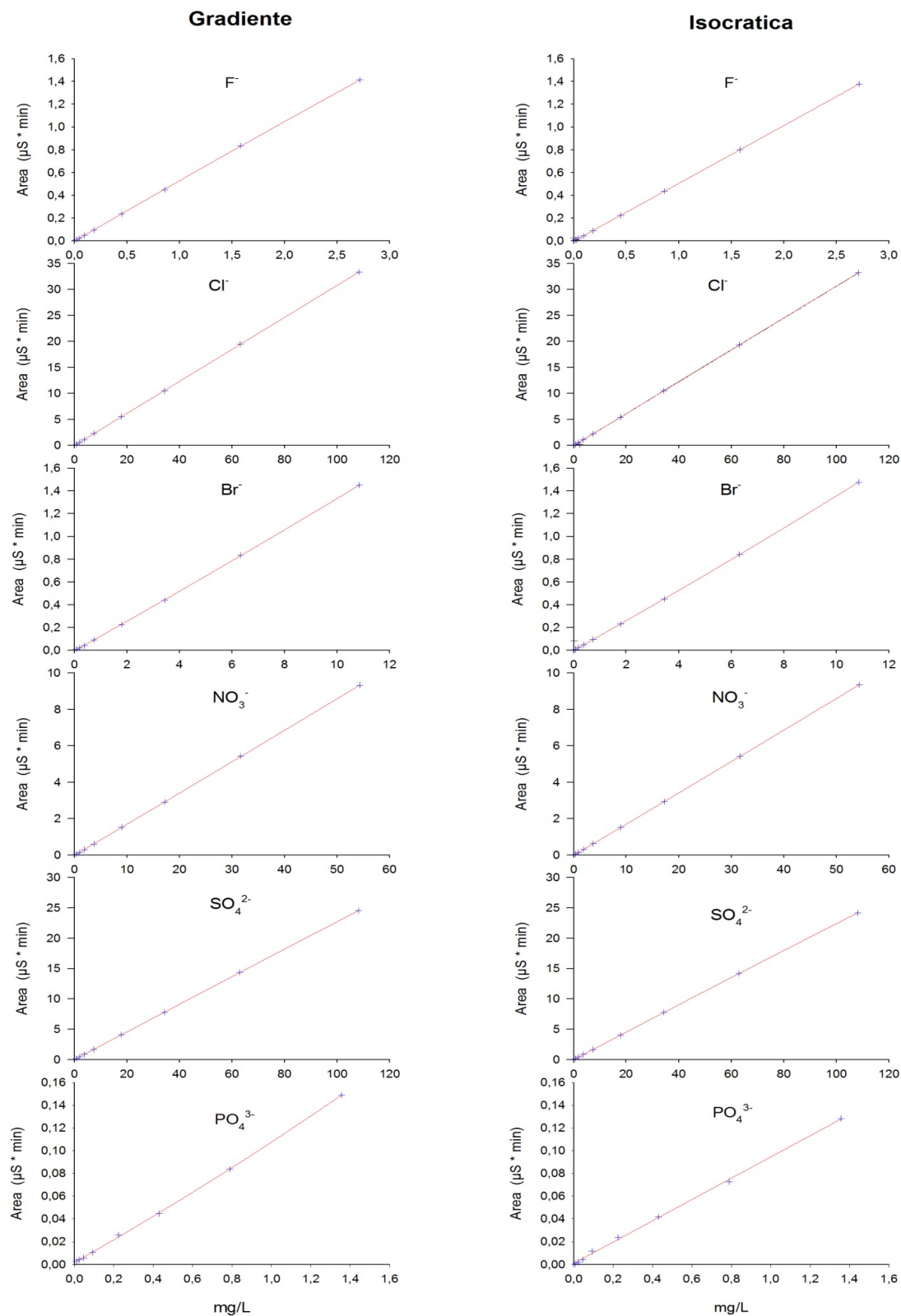


Figura 3. Curve di calibrazione degli anioni nella condizione A e B.

4.3 Controllo di qualità

Prima di procedere con la determinazione degli analiti in campioni di acque naturali, è stata verificata l'accuratezza dei metodi, eseguendo l'analisi di un campione certificato. È un campione d'acqua del Lago Ontario – Canada (Ontario-99) commercializzato dall'Environment Canada.

Nella tabella seguente, sono riportati i valori degli ioni fluoruro, cloruro e solfato certificati e determinati nelle due diverse configurazioni cromatografiche del campione Ontario-99. Poiché il fosfato è un anione poco conservativo, il suo valore non è riportato nel certificato e non è quindi possibile fare una comparazione. Tuttavia il confronto con gli altri valori certificati consente di validare le sessioni analitiche.

Analita	Valore Determinato Condizione A	Valore Determinato Condizione B	Valore Certificato	σ
	mg/L	mg/L	mg/L	
F ⁻	0,626	0,626	0,630	±0,045
Cl ⁻	21,6	21,2	20,8	±0,69
SO ₄ ²⁻	27,0	26,7	26,0	±1,02

Tabella 5. Valore degli analiti per il controllo di qualità nella condizione A e B.

In figura 4 sono riportati i grafici del confronto tra le concentrazioni certificate e quelle misurate per gli analiti determinati nelle due condizioni cromatografiche. Dai grafici si evince uno scarto minimo tra i valori certificati e misurati in entrambe le configurazioni.

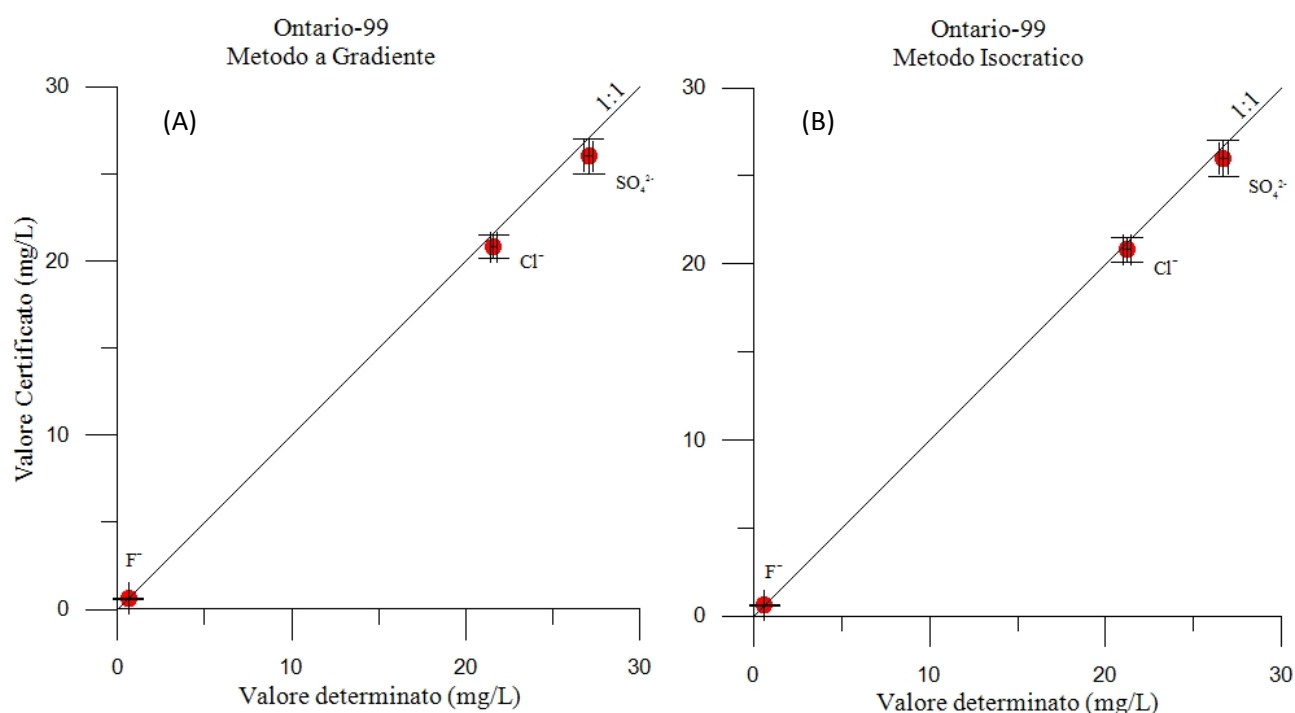


Figura 4. Controllo di qualità nella condizione A (grafico a sinistra) e B (grafico a destra).

4.4 Campioni di acque naturali

Dopo aver eseguito la calibrazione dello strumento e aver controllato l'accuratezza del metodo, utilizzando le metodiche messe a punto sono stati analizzati dei campioni di acque naturali. Nella figura 5 vengono mostrati i cromatogrammi di 3 campioni analizzati nella condizione cromatografica A (gradiente),

mentre nella figura 6 sono riportati quelli analizzati nella condizione B. Le due sessioni analitiche sono state eseguite in date differenti (poiché è stato utilizzato lo stesso strumento), e con i campioni naturali sono stati analizzati cercando ridurre al massimo l'intervallo di tempo tra campionamento ed analisi, per minimizzare gli effetti di alterazione del campione.

La maggior parte degli analiti sono ben risolti per tutti i campioni in entrambe le condizioni. Nei campioni 3 e 5 il picco del fosfato non è ben definito, mentre nei campioni 1, 2, 4 e 6 il picco è ben risolto ed è quantificabile. Nella tabella seguente sono riportati i valori della concentrazione degli analiti, dei vari campioni analizzati nelle diverse condizioni cromatografiche. Nei campioni naturali la forma dei picchi del fosfato probabilmente affetta da effetti di matrice che non si osservano nelle miscele di calibrazione. Nonostante ciò è possibile risolvere il picco e quantificare la sua concentrazione anche quando essa non è particolarmente elevata.

Analita	Condizione A			Condizione B		
	Campione 1	Campione 2	Campione 3	Campione 4	Campione 5	Campione 6
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
F ⁻	3,45E-01	5,74E-01	3,47E-01	3,33E-01	5,35E-01	2,65E-01
Cl ⁻	1,14E+01	1,49E+02	5,42E+01	1,10E+01	1,50E+02	5,41E+01
Br ⁻	7,47E-02	6,74E-01	2,42E-01	3,26E-02	4,80E-01	1,55E-01
NO ₃ ⁻	2,57E+03	3,78E+00	5,52E+00	2,11E+00	3,25E+00	5,42E+00
SO ₄ ²⁻	1,61E+01	5,08E+01	5,18E+01	1,62E+01	5,19E+01	5,19E+01
PO ₄ ³⁻	8,49E-01	1,28E+00	1,12E-01	5,58E-01	7,62E-01	2,07E-02

Tabella 6. Valori degli anioni determinati in acque naturali nella condizione cromatografica A e B.

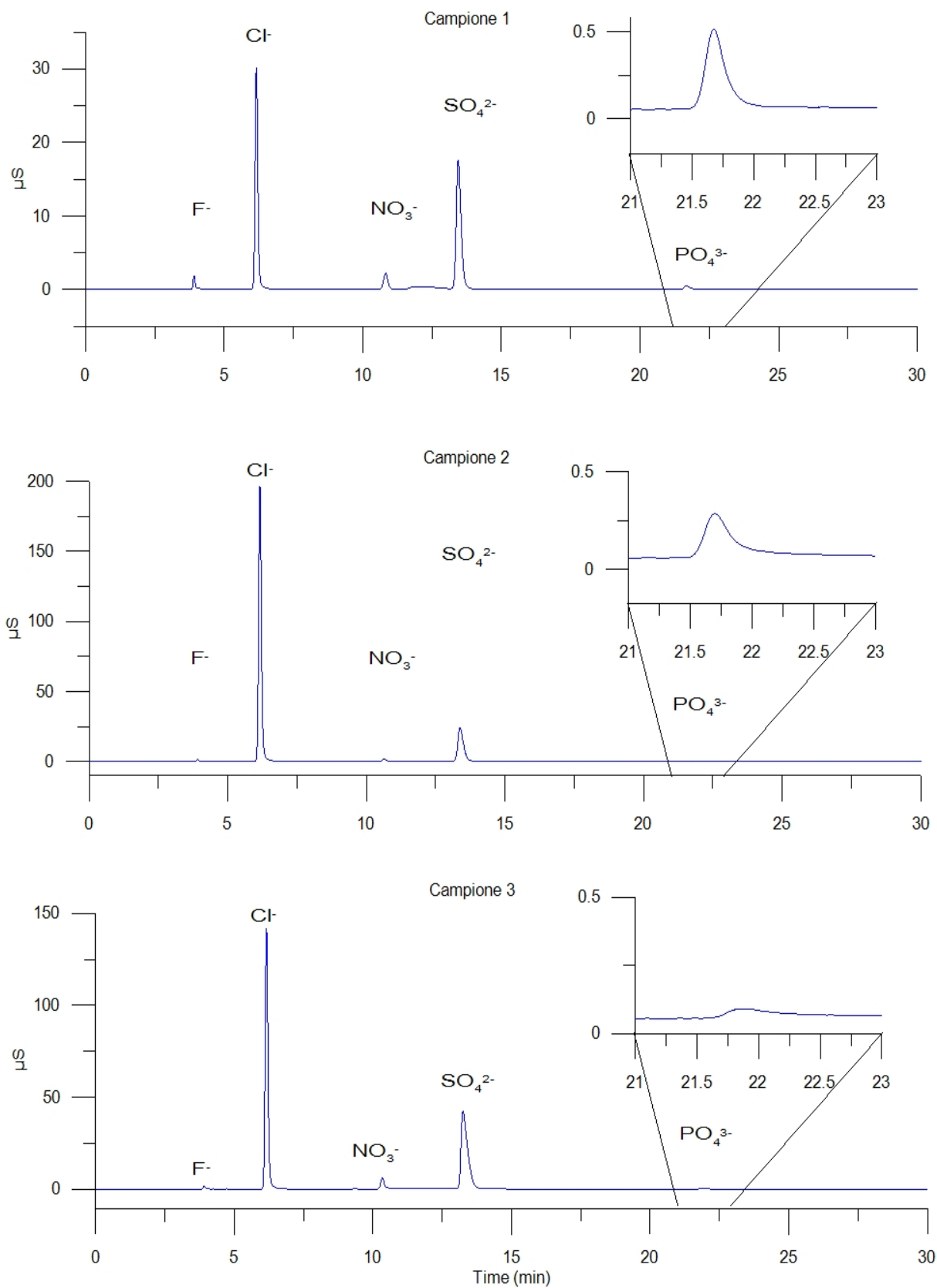


Figura 5. Cromatogrammi di acque naturali analizzate con la condizione A.

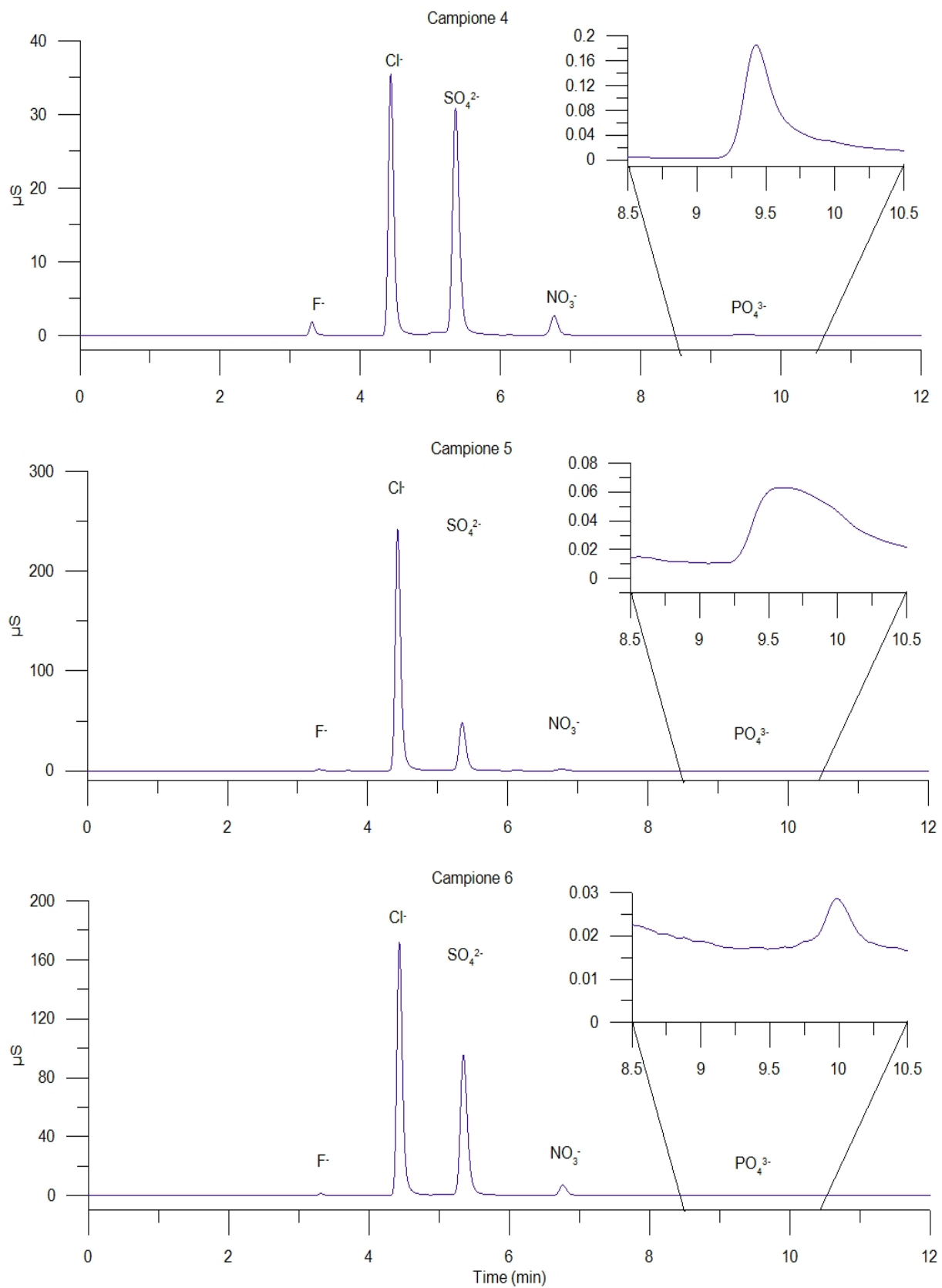


Figura 6. Cromatogrammi di acque naturali analizzate con la condizione B.

5. Conclusioni

Il presente lavoro descrive due condizioni analitiche per la determinazione degli anioni inorganici e del fosfato nelle acque naturali tramite la tecnica di cromatografia ionica.

Le prove sperimentali hanno permesso di ottimizzare la metodologia analitica. In particolare sono state definite le configurazioni delle due condizioni analitiche adoperate (gradiente e isocratica): tipo di colonna, eluente utilizzato, flusso e concentrazione, tempo della corsa cromatografica, temperatura di esercizio della colonna e del detector, volume di campione iniettato e corrente applicata al soppressore.

L'accuratezza dei metodi, è stata verificata eseguendo l'analisi di un campione certificato (Ontario-99) e confrontando le concentrazioni certificate e quelle misurate per gli analiti determinati nelle due condizioni cromatografiche. Dai valori ottenuti si nota come sia minimo lo scarto tra i valori certificati e quelli misurati in entrambe le configurazioni.

Infine sono stati analizzati alcuni campioni di acque naturali nelle due diverse condizioni cromatografiche. Gli analiti sono tutti ben risolti per tutti i campioni ad eccezione dello ione fosfato per quei campioni in cui la concentrazione è prossima ai limiti di rivelabilità. In alcuni campioni la forma dei picchi del fosfato probabilmente è affetta da effetti di matrice che non si osservano nelle miscele di calibrazione. Nonostante ciò è possibile risolvere il picco e quantificare la sua concentrazione.

Le configurazioni strumentali esposte in questo rapporto tecnico sono state definite per sviluppare nuove capacità analitiche del laboratorio. Mettendo a confronto le due condizioni analitiche si è notato che quella con gradiente di concentrazione presenta il vantaggio di avere una risoluzione migliore e di quantificare in maniera accurata le abbondanze di ogni analita, anche a bassissime concentrazioni. Essa tuttavia presenta lo svantaggio che il tempo di analisi è molto elevato e riduce la capacità analitica del laboratorio.

La condizione a flusso isocratico, presenta il vantaggio di ridurre notevolmente i tempi di analisi. Tuttavia, l'accuratezza e la precisione per la determinazione quantitativa degli analiti a basse concentrazioni sono inferiori rispetto alle condizioni a gradiente di concentrazione dell'eluente.

Bibliografia

- American Public Health Association, (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., Washington, DC.
- APAT/IRSA-CNR, (2003). *Metodi Analitici per le acque. 29/2003, 4020: Determinazione di anioni mediante cromatografia ionica*, Roma.
- Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31. *Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano*, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 52 del 3 marzo 2001 - Supplemento Ordinario n. 41.
- Dionex (now part of Thermo Scientific), (2004). *Application Note 133: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography*, Sunnyvale, CA.
- Leo M. L. Nollet, (2006). *Chromatographic Analysis of the Environment*, 3rd ed., Chapter 7, Taylor & Francis Group, LLC.
- Thermo Scientific, (2013). *Manual for Dionex IonPac AS19-4 μ m Columns*, Sunnyvale, CA.
- Thermo Scientific, (2014). *Application Note 135: Determination of Inorganic Anions in Wastewater by Ion Chromatography*, Sunnyvale, CA.
- U.S. Environmental Protection Agency, (1993). *Method 300.0, The determination of inorganic anions in water by ion chromatography*, Washington, DC.

Quaderni di Geofisica

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/quaderni-di-geofisica/>

I Quaderni di Geofisica coprono tutti i campi disciplinari sviluppati all'interno dell'INGV, dando particolare risalto alla pubblicazione di dati, misure, osservazioni e loro elaborazioni anche preliminari, che per tipologia e dettaglio necessitano di una rapida diffusione nella comunità scientifica nazionale ed internazionale. La pubblicazione on-line fornisce accesso immediato a tutti i possibili utenti. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Rapporti tecnici INGV

ISSN 2039-7941

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/>

I Rapporti Tecnici INGV pubblicano contributi, sia in italiano che in inglese, di tipo tecnologico e di rilevante interesse tecnico-scientifico per gli ambiti disciplinari propri dell'INGV. La collana Rapporti Tecnici INGV pubblica esclusivamente on-line per garantire agli autori rapidità di diffusione e agli utenti accesso immediato ai dati pubblicati. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Miscellanea INGV

ISSN 2039-6651

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/miscellanea-ingv/>

La collana Miscellanea INGV nasce con l'intento di favorire la pubblicazione di contributi scientifici riguardanti le attività svolte dall'INGV (sismologia, vulcanologia, geologia, geomagnetismo, geochimica, aeronomia e innovazione tecnologica). In particolare, la collana Miscellanea INGV raccoglie reports di progetti scientifici, proceedings di convegni, manuali, monografie di rilevante interesse, raccolte di articoli ecc..

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2015 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia