

Rapporti tecnici

INGV

**Precisione e accuratezza nella
determinazione dei costituenti
maggiori in soluzione acquosa
mediante cromatografia ionica:
stime per i cromatografi
Dionex ICS-1100 utilizzati presso la
Sezione INGV di Palermo**

390



Direttore Responsabile

Silvia MATTONI

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)

Marcello LIOTTA (INGV-PA)

Mario MATTIA (INGV-CT)

Milena MORETTI (INGV-CNT)

Nicola PAGLIUCA (INGV-RM1)

Umberto SCIACCA (INGV-RM2)

Alessandro SETTIMI

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)

REGISTRAZIONE AL TRIBUNALE DI ROMA N.173 | 2014, 23 LUGLIO

© 2014 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Rappresentante legale: Carlo DOGLIONI

Sede: Via di Vigna Murata, 605 | Roma



Rapporti tecnici INGV

PRECISIONE E ACCURATEZZA NELLA DETERMINAZIONE DEI COSTITUENTI MAGGIORI IN SOLUZIONE ACQUOSA MEDIANTE CROMATOGRAFIA IONICA: STIME PER I CROMATOGRAFI DIONEX ICS-1100 UTILIZZATI PRESSO LA SEZIONE INGV DI PALERMO

Vincenzo Prano, Marcello Liotta

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

Come citare: Prano V., Liotta M., (2018). Precisione e accuratezza nella determinazione dei costituenti maggiori in soluzione acquosa mediante cromatografia ionica: stime per i cromatografi Dionex ICS-1100 utilizzati presso la Sezione INGV di Palermo. Rapp. Tec. INGV, 390: 1-22.

390

Indice

Introduzione	7
1. Configurazione strumentale e condizioni analitiche	7
2. Livelli di calibrazione	8
3. Risultati e discussioni	9
3.1. Precisione del metodo	9
3.2. Tipo di calibrazione	12
3.3. Stabilità della risposta strumentale	14
3.4. Accuratezza del metodo	18
4. Conclusioni	19
Bibliografia	19

Introduzione

La Cromatografia Ionica (IC) è diventata una delle tecniche analitiche più utilizzate nella determinazione degli anioni (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) e dei cationi (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) in soluzioni acquose, anche a basse concentrazioni. Nel Laboratorio dell'INGV Sezione di Palermo questa tecnica viene utilizzata per determinare la composizione chimica di acque naturali (acque sotterranee, termali, meteoriche, marine), di fluidi fumarolici, campionati tramite il metodo delle ampolle di Giggenbach e delle specie acide emesse dai pennacchi vulcanici campionati con trappole alcaline. Ogni anno nel laboratorio vengono analizzati numerosi campioni per scopi di ricerca e monitoraggio geochimico e ambientale.

Uno dei principali problemi dell'attività analitica di routine è la valutazione della precisione del dato, definita dall'American Public Health Association [1999], "come la misura del grado di accordo tra analisi replicate di un campione, di solito espresse come deviazione standard".

Tralasciando i problemi di rappresentatività del campione, ci sono diversi fattori che contribuiscono alla precisione, come il pretrattamento del campione, la preparazione e conservazione delle miscele di calibrazione, la ripetibilità delle misure delle aree dei picchi delle miscele di calibrazione e il tipo di calibrazione.

In questo lavoro mostriamo la precisione dei cromatografi Dionex ICS-1100 ripetendo più volte l'analisi le miscele di calibrazione durante una singola sessione analitica, e la ripetibilità dello strumento, elaborando i risultati ottenuti analizzando le stesse miscele di calibrazione in differenti sessioni analitiche nell'arco di 12 mesi. Infine, viene determinata l'accuratezza del metodo attraverso l'analisi di un campione certificato.

L'accuratezza è la vicinanza tra il valore osservato ed il valore vero, o comunque accettato come tale. I dati riportati in questo rapporto tecnico si riferiscono alle condizioni analitiche per le analisi di routine, con la configurazione strumentale corrente in uso presso questo laboratorio; queste possono essere ottimizzate per altri range di utilizzo a condizione però che vengano eseguite le necessarie verifiche di precisione e accuratezza.

1. Configurazione strumentale e condizioni analitiche

Presso il laboratorio IC, vengono utilizzati due cromatografi Dionex ICS-1100 (uno per i cationi ed uno per gli anioni).

Il Dionex ICS-1100 è un sistema integrato, contenente una pompa a doppio pistone, una valvola di iniezione a sei vie, un comparto colonna termostata e un detector a cella conduttimetrica.

L'interfaccia di comunicazione con i moduli Dionex avviene attraverso un computer utilizzando il software Chromeleon® Chromatography Data System Version 6.8.



1. Trasduttore di pressione.
2. Pompa a doppio pistone.
3. Valvola di iniezione.
4. Comparto riscaldato per la Colonna.
5. Soppressore.
6. Cella Conduttimetrica.
7. Valvola Eluente.

Figura 1. Schema Dionex ICS-1100.

Nella seguente tabella vengono riportate le condizioni analitiche, adoperate per eseguire le analisi di routine.

	ICS-1100	
	Anioni	Cationi
Colonna analitica	Dionex IonPac AS14A (4 x 250 mm)	Dionex IonPac CS12A (4 x 250 mm)
Pre-colonna	Dionex IonPac AG14A (4 x 50 mm)	Dionex IonPac CG12A (4 x 50 mm)
Eluente	Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	MSA (Acido Metansolfonico)
Concentrazione Eluente	8 mM Na ₂ CO ₃ /1 mM NaHCO ₃	18 mM
Flusso eluente	1.00 ml/min.	
Volume iniezione	50 µL	25 µL
Tempo analisi	16 minuti	
Pressione	~2000 psi	~1100 psi
Temperatura comparto colonna	30°C	
Temperatura comparto cella	35°C	
Corrente soppressore	43 mA	59 mA

Tabella 1. Condizioni analitiche ICS-1100.

Per la preparazione degli eluenti viene utilizzata acqua deionizzata ultrapura filtrata a 0,22 µm prodotta con un sistema Milli-Q®.

L'eluente anionico, per la colonna Dionex IonPac AS14A, si prepara diluendo 45 ml di una soluzione concentrata di carbonato/bicarbonato di sodio in 4 L di acqua Milli-Q (la soluzione concentrata si ottiene sciogliendo 84,8 g di Na₂CO₃ e 8,4 g di NaHCO₃ in un litro di acqua, come riportato nel manuale d'uso della colonna [Dionex, 2002]); mentre l'eluente cationico per la colonna Dionex IonPac CS12A, si ottiene diluendo 5,2 ml di Acido Metansolfonico (MSA) prodotto da Sigma Aldrich con un grado di purezza > 99% in 4 L di acqua, come riportato nel manuale d'uso della colonna [Dionex, 2010]. Gli eluenti prima di essere utilizzati devono essere degassati con bagno ad ultrasuoni per 15 minuti.

2. Livelli di calibrazione

La calibrazione degli strumenti 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⁻.
- ✓ Litio – soluzione standard riferibile a SRM di NIST LiNO₃ in HNO₃ 0,5M 1000 mg/L Li⁺.
- ✓ Sodio – soluzione standard riferibile a SRM di NIST NaNO₃ in H₂O 1000 mg/L Na⁺.
- ✓ Potassio – soluzione standard riferibile a SRM di NIST KNO₃ in HNO₃ 0,5M 1000 mg/L K⁺.
- ✓ Magnesio – soluzione standard riferibile a SRM di NIST Mg(NO₃)₂ in HNO₃ 0,5M 1000 mg/L Mg²⁺.
- ✓ Calcio – soluzione standard riferibile a SRM di NIST Ca(NO₃)₂ in HNO₃ 0,5M 1000 mg/L Ca²⁺.

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). Il range composizionale di ogni analita è riportato nelle seguenti tabelle.

Livello	1	2	3	4	5	6
Li ⁺	2,15E-02	4,29E-02	8,45E-02	2,05E-01	3,89E-01	7,14E-01
Na ⁺	1,94E+00	3,87E+00	7,63E+00	1,85E+01	3,51E+01	6,45E+01
K ⁺	8,63E-01	1,72E+00	3,39E+00	8,22E+00	1,56E+01	2,87E+01
Mg ²⁺	8,62E-01	1,72E+00	3,39E+00	8,21E+00	1,56E+01	2,86E+01
Ca ²⁺	1,30E+00	2,58E+00	5,09E+00	1,23E+01	2,34E+01	4,30E+01

Tabella 2. Concentrazioni dei cationi espresse in mg/L per ciascun livello di calibrazione.

Livello	1	2	3	4	5	6
F ⁻	4,78E-02	9,53E-02	1,87E-01	4,55E-01	8,63E-01	1,57E+00
Cl ⁻	1,91E+00	3,80E+00	7,44E+00	1,82E+01	3,44E+01	6,26E+01
Br ⁻	1,91E-01	3,80E-01	7,45E-01	1,82E+00	3,44E+00	6,27E+00
NO ₃ ⁻	9,56E-01	1,91E+00	3,73E+00	9,11E+00	1,73E+01	3,14E+01
SO ₄ ²⁻	1,91E+00	3,82E+00	7,48E+00	1,82E+01	3,45E+01	6,29E+01

Tabella 3. Concentrazioni degli anioni espresse in mg/L per ciascun livello di calibrazione.

3. Risultati e discussioni

3.1 Precisione del metodo

Per valutare la precisione del metodo sono stati analizzati ripetutamente, durante una stessa sessione analitica, i sei livelli di calibrazione.

La tabella 4 riporta i risultati dell'analisi statistica ottenuti da tali prove: il numero di ripetizioni, l'area media del picco espressa in valore assoluto e la deviazione standard relativa (R.S.D.).

La deviazione standard relativa diminuisce all'aumentare dell'area del picco. I valori di R.S.D. per la configurazione cationica sono inferiori al 2% per tutti gli analiti, mentre per le specie anioniche sono inferiori al 3% ad eccezione del bromuro e fluoruro.

Per il fluoruro ed il bromuro si nota che la deviazione standard relativa assume valori elevati per i primi livelli di calibrazione, rispettivamente inferiori all'11% e al 6%, a causa della bassa concentrazione delle miscele. Questo è dovuto inoltre per il fluoruro alla difficoltà di integrazione a causa della vicinanza del picco negativo dell'acqua, mentre per il bromuro è data anche dall'interferenza dovuta alla vicinanza con il picco del nitrato.

In figura 2 vengono riportate le sovrapposizioni dei cromatogrammi delle 7 repliche effettuate per la quarta miscela di calibrazione, sia per le specie anioniche che cationiche. Come si può notare dalla figura è molto difficile distinguere i diversi cromatogrammi. La loro sovrapposizione indica l'elevata precisione del metodo e solo ingrandendo la porzione di cromatogramma relativo agli analiti il cui range di concentrazione è il più basso, è possibile apprezzare che si tratta della sovrapposizione di diverse corse analitiche.

Fluoruri	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	9,89E-03	5,55
STD 2	7	2,10E-02	4,80
STD 3	7	4,47E-02	0,819
STD 4	7	1,21E-01	1,29
STD 5	7	2,52E-01	0,663
STD 6	5	4,61E-01	0,591

Litio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	1,67E-02	0,922
STD 2	7	3,36E-02	0,660
STD 3	7	6,63E-02	0,291
STD 4	7	1,59E-01	0,280
STD 5	7	3,12E-01	0,195
STD 6	-	-	-

Cloruri	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	4,06E-01	1,46
STD 2	7	8,18E-01	0,743
STD 3	7	1,68E+00	0,255
STD 4	7	4,49E+00	0,088
STD 5	7	9,54E+00	0,137
STD 6	5	1,91E+01	0,081

Sodio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	4,95E-01	0,372
STD 2	7	9,86E-01	0,327
STD 3	7	1,94E+00	0,162
STD 4	7	4,73E+00	0,290
STD 5	7	9,05E+00	0,346
STD 6	5	1,66E+01	0,080

Bromuri	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	1,66E-02	10,7
STD 2	7	3,22E-02	2,95
STD 3	7	6,56E-02	1,92
STD 4	7	1,60E-01	1,07
STD 5	7	3,11E-01	0,781
STD 6	5	5,71E-01	0,515

Potassio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	1,39E-01	0,520
STD 2	7	2,83E-01	0,429
STD 3	7	5,61E-01	0,178
STD 4	7	1,36E+00	0,291
STD 5	7	2,60E+00	0,208
STD 6	5	4,74E+00	0,287

Nitrati	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	1,10E-01	2,42
STD 2	7	2,17E-01	0,415
STD 3	7	4,39E-01	0,669
STD 4	7	1,09E+00	0,329
STD 5	7	2,19E+00	0,190
STD 6	5	4,20E+00	0,061

Magnesio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	4,19E-01	0,571
STD 2	7	8,26E-01	0,209
STD 3	7	1,62E+00	0,073
STD 4	7	3,91E+00	0,266
STD 5	7	7,45E+00	0,195
STD 6	5	7,16E+00	0,149

Solfati	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	2,97E-01	2,63
STD 2	7	6,01E-01	1,14
STD 3	7	1,21E+00	0,518
STD 4	7	3,03E+00	0,199
STD 5	7	6,13E+00	0,273
STD 6	5	1,20E+01	0,093

Calcio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	7	4,08E-01	2,336
STD 2	7	7,84E-01	0,460
STD 3	7	1,54E+00	0,368
STD 4	7	3,74E+00	0,327
STD 5	7	7,16E+01	0,149
STD 6	5	1,31E+01	0,288

Tabella 4. Risultati delle prove di precisione. Area media in $\mu\text{S} \cdot \text{min.}$ e RDS in %.

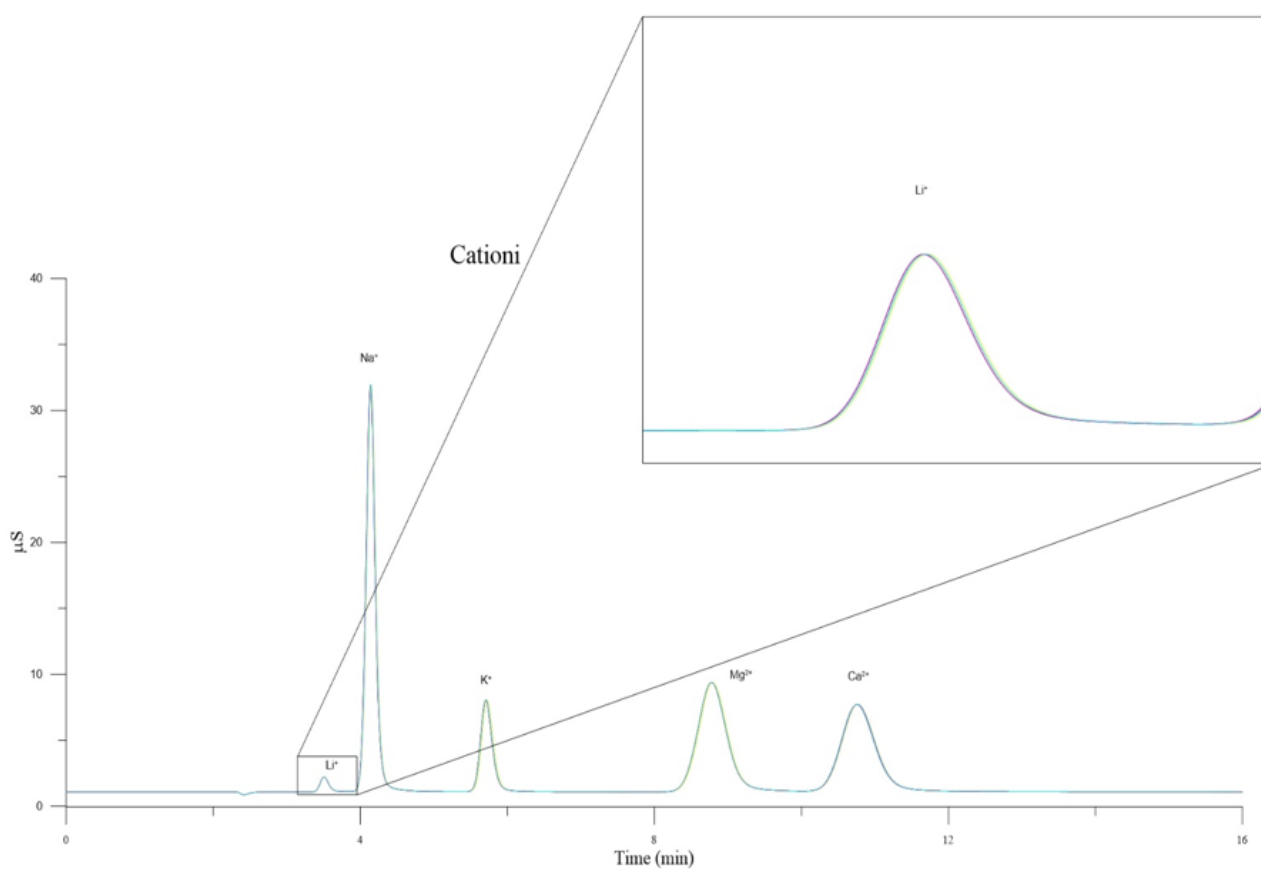
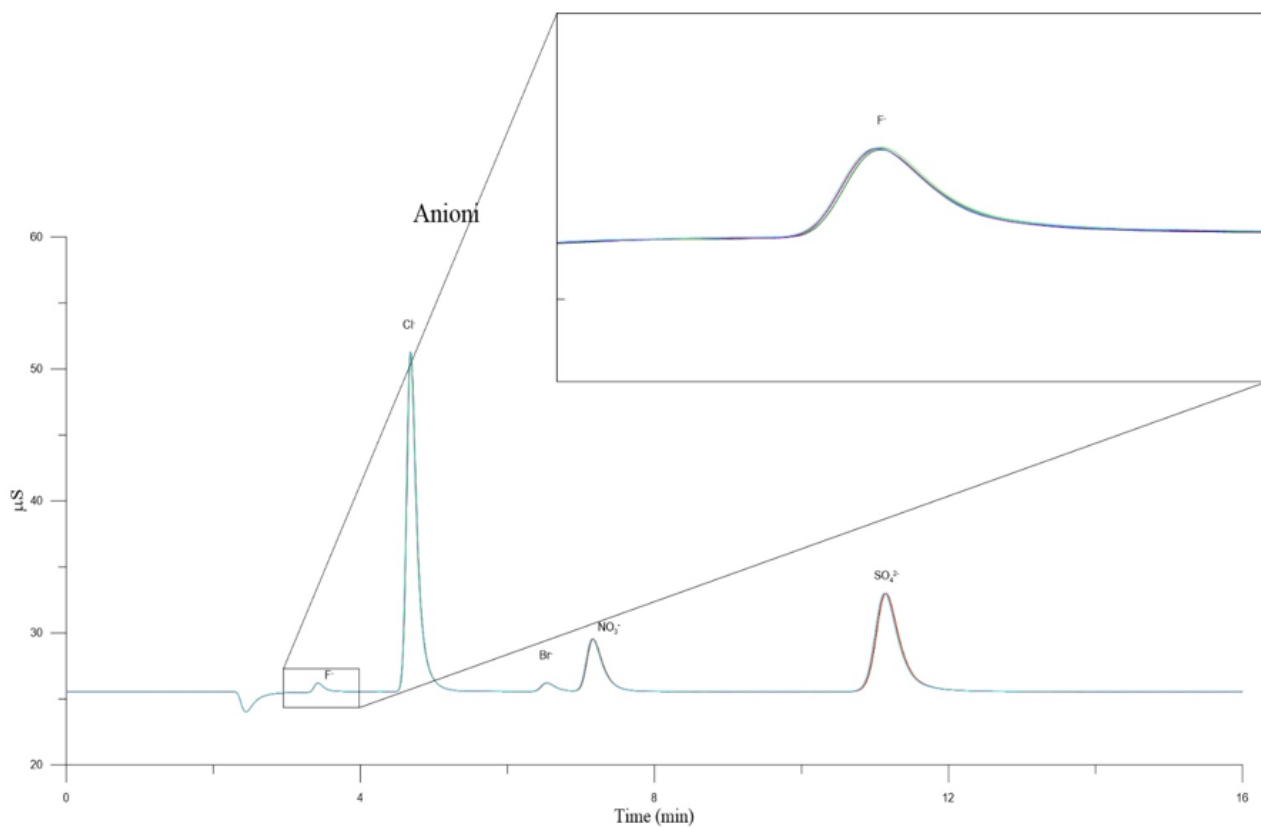


Figura 2. Sovrapposizione dei cromatogrammi delle 7 repliche del quarto livello di calibrazione.

3.2 Tipo di calibrazione

La calibrazione dello strumento deve essere effettuata almeno una volta per ciascuna sessione analitica. Quando quest'ultima si protrae oltre le 24 ore è opportuno ripetere la calibrazione almeno una volta al giorno.

Questo da una parte consente di avere uno strumento perfettamente calibrato per tutte le corse analitiche, dall'altra permette di verificare che le prestazioni dello strumento rimangano invariate. Possono verificarsi, infatti, casi particolari che determinano alcuni cambiamenti nelle condizioni analitiche, come per esempio l'introduzione di campioni con una matrice contenente sostanza organica e/o particolato (talvolta la filtrazione effettuata sul campo non è sufficiente a rimuovere tali particelle) che può determinare un aumento della pressione del sistema alterando i flussi, i tempi di ritenzione e quindi la risposta strumentale.

La modalità di calibrazione è particolarmente importante nell'analisi degli anioni in cromatografia ionica soppressa dove si ha una evidente non linearità delle curve di taratura. In questo paragrafo vengono riassunti i concetti riguardanti la linearità e le modalità di calibrazione in IC nelle analisi di anioni e cationi inorganici. Ulteriori approfondimenti su questo argomento sono trattati in Midgley & Parker, 1989 e Tartari et al., 1995.

Analizzando le curve di calibrazione ottenute per anioni e cationi in IC, nei range di concentrazione riportati nelle tabelle 2 e 3, si notano risposte non lineari per gli anioni e lineari per i cationi. Questi comportamenti vengono evidenziati dal fattore di risposta per unità di concentrazione (R.F.). Esso è ottenuto dal rapporto fra il segnale misurato dal rivelatore (area del picco) e la concentrazione in mg/L dell'analita nelle miscele di calibrazione [Green, 1996; Dorschel et al., 1989].

$$R.F. = \frac{\text{Area del picco}}{\text{Concentrazione}}$$

Gli andamenti dei valori medi di R.F. ottenuti dai livelli di calibrazione di anioni e cationi utilizzati per determinare la precisione del metodo, in funzione della concentrazione, vengono riportati nelle figure 3 e 4.

L'andamento lineare dell'analita corrisponde a valori di R.F. che si mantengono costanti al variare della concentrazione (cationi). L'incremento dei valori di R.F. all'aumentare della concentrazione (anioni), indica un comportamento non lineare. Quindi, vista la stabilità dello strumento e verificate le condizioni di linearità evidenziate dai R.F. per le specie cationiche, si utilizzano delle regressioni lineari, mentre per le specie anioniche, visto l'andamento non lineare dei fattori di risposta, si utilizzano delle regressioni non lineari (quadratiche o cubiche).

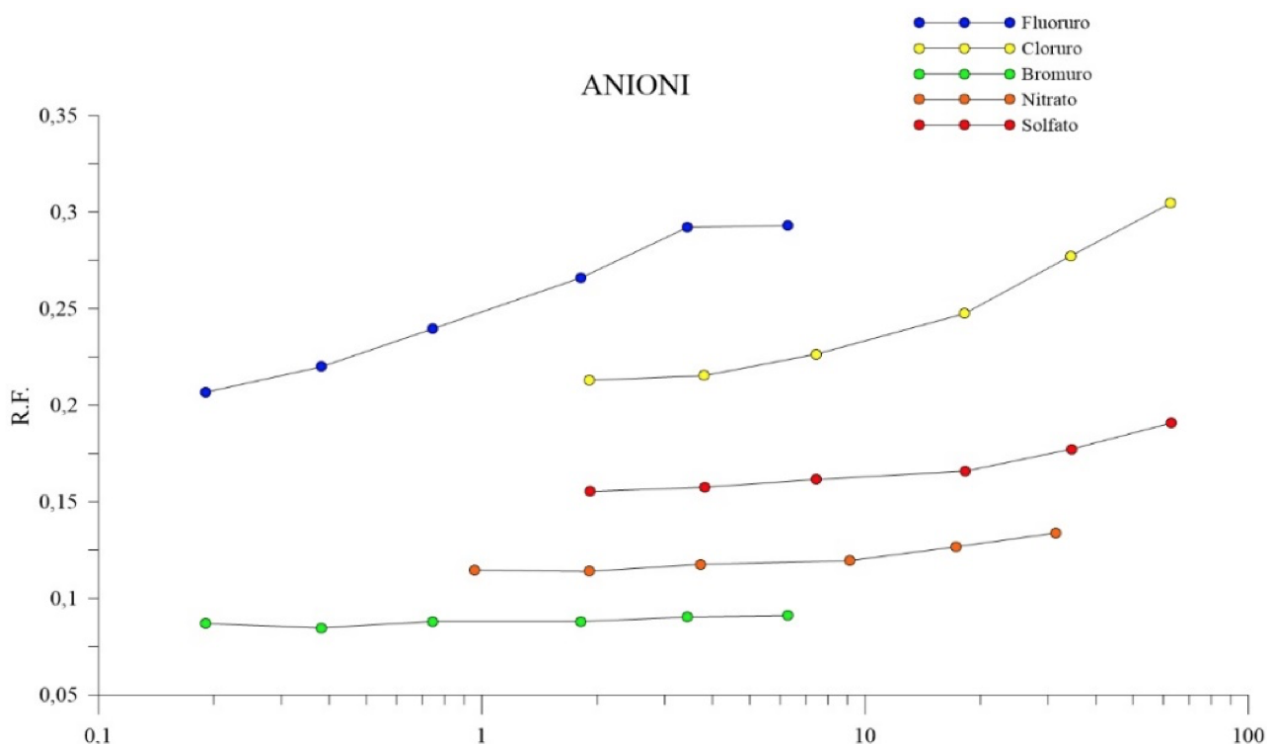


Figura 3. Fattore di risposta in relazione alla concentrazione per le specie anioniche.

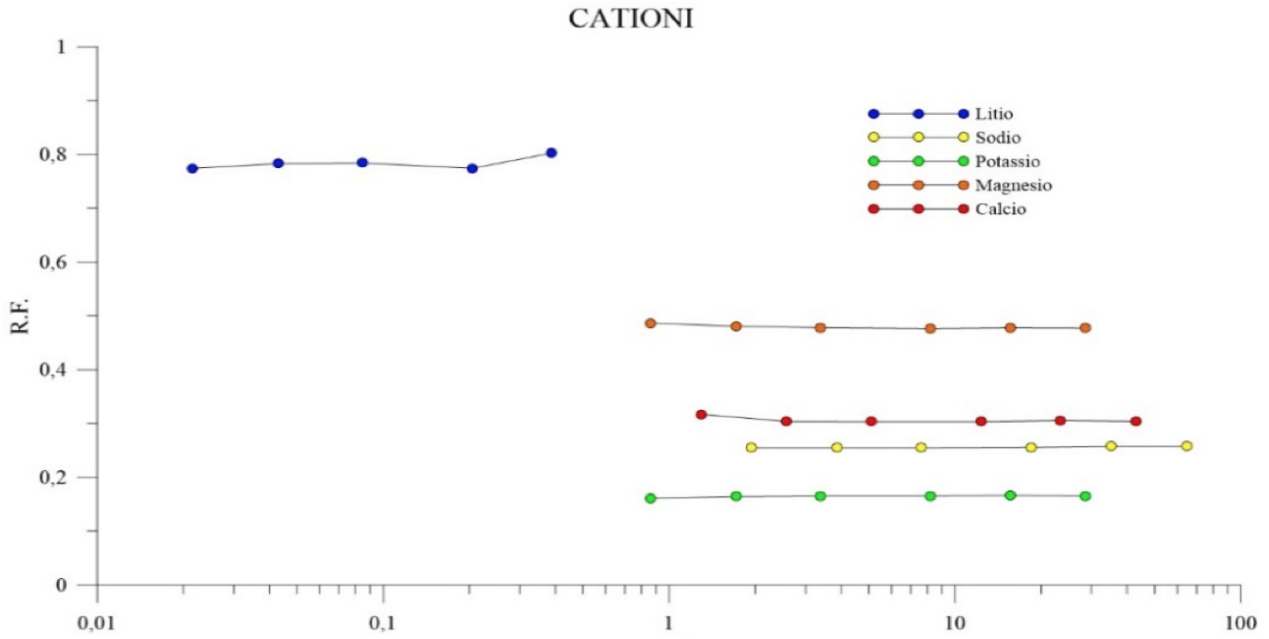


Figura 4. Fattore di risposta in relazione alla concentrazione per le specie cationiche.

Nella figura seguente vengono riportate le regressioni utilizzate per alcuni analiti ottenute mediante i dati delle prove di precisione. In particolare a sinistra della figura 5 viene riportata la regressione lineare adoperata per il sodio, mentre a destra è riportato il confronto tra regressione lineare (linea nera) e cubica (linea rossa) del cloro.

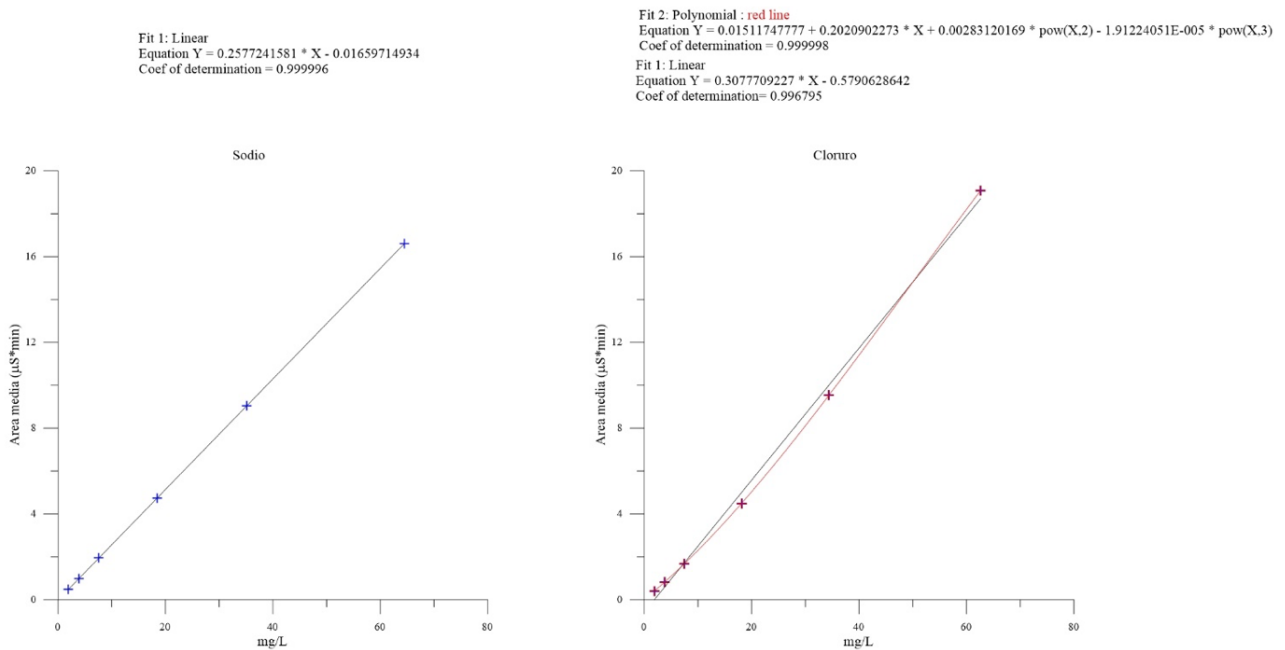


Figura 5. Esempi di curve di calibrazione per anioni e cationi.

3.3 Stabilità della risposta strumentale

Tutte le elaborazioni e le considerazioni che verranno fatte in questo paragrafo si riferiscono a 15 sessioni di lavoro risalenti al periodo tra gennaio e dicembre del 2016.

La variabilità della risposta strumentale (per un lungo periodo), viene determinata come deviazione standard relativa delle aree per ogni analita.

Questa variabilità, rappresentativa della stabilità della risposta strumentale e della preparazione delle miscele di calibrazione, è inferiore al 5% per i cationi; per gli anioni è compresa tra il 2-8%, per concentrazioni superiori a 1 ppm, mentre si riscontrano dispersioni più elevate (5-15%) solo per concentrazioni inferiori a 0,1 ppm.

I valori riportati nella tabella 5 si riferiscono alle condizioni ottimizzate per le analisi di routine con le colonne a scambio ionico in uso presso il laboratorio dell'istituto; queste condizioni possono anche essere utilizzate per altri intervalli di concentrazione.

Fluoruro	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	1,04E-02	16,9
STD 2	15	2,20E-02	12,5
STD 3	15	4,68E-02	7,80
STD 4	15	1,25E-01	6,16
STD 5	15	2,44E-01	5,00
STD 6	15	4,64E-01	4,75

Litio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	1,69E-02	1,92
STD 2	15	3,36E-02	1,38
STD 3	15	6,65E-02	1,62
STD 4	15	1,66E-01	2,60
STD 5	15	3,17E-01	2,20
STD 6	-	-	-

Cloruro	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	4,05E-01	3,39
STD 2	15	8,19E-01	2,81
STD 3	15	1,68E+00	2,49
STD 4	15	4,51E+00	2,17
STD 5	15	9,41E+00	1,98
STD 6	15	1,86E+01	1,71

Sodio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	5,02E-01	2,11
STD 2	15	9,88E-01	1,05
STD 3	15	1,94E+00	1,35
STD 4	15	4,70E+00	1,37
STD 5	15	8,89E+00	1,38
STD 6	15	1,63E+01	1,35

Bromuro	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	1,66E-02	12,3
STD 2	15	3,36E-02	5,01
STD 3	15	6,64E-02	3,75
STD 4	15	1,64E-01	3,24
STD 5	15	3,13E-01	3,51
STD 6	15	5,79E-01	3,42

Potassio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	1,39E-01	2,67
STD 2	15	2,78E-01	1,24
STD 3	15	5,53E-01	1,68
STD 4	15	1,34E+00	1,60
STD 5	15	2,54E+00	1,40
STD 6	15	4,66E+00	1,40

Nitrato	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	1,08E-01	10,2
STD 2	15	2,19E-01	3,46
STD 3	15	4,36E-01	2,48
STD 4	15	1,10E+00	2,68
STD 5	15	2,17E+00	2,84
STD 6	15	4,17E+00	2,64

Magnesio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	4,28E-01	2,21
STD 2	15	8,36E-01	1,29
STD 3	15	1,63E+00	1,35
STD 4	15	3,92E+00	1,67
STD 5	15	7,39E+00	1,66
STD 6	15	1,35E+01	1,65

Solfato	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	3,10E-01	4,88
STD 2	15	6,07E-01	3,07
STD 3	15	1,20E+00	2,63
STD 4	15	3,06E+00	2,64
STD 5	15	6,11E+00	2,73
STD 6	15	1,19E+01	2,32

Calcio	N° ripet.	Area media	RSD%
STD 1	15	4,10E-01	3,84
STD 2	15	7,90E-01	2,00
STD 3	15	1,54E+00	1,97
STD 4	15	3,73E+00	1,97
STD 5	15	7,03E+00	2,09
STD 6	15	1,28E+01	1,96

Tabella 5. Aree medie ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$) e deviazione standard (%) di ogni analita delle miscele di calibrazione delle 15 sessioni prese in considerazione.

Nelle figure 6 e 7 vengono riportati i grafici delle regressioni utilizzate per le specie anioniche e cationiche ottenute dai valori medi delle aree medie del picco sulle 15 sessioni analitiche prese in considerazione. In particolare si adoperano delle regressioni quadratiche per fluoruro, bromuro, nitrato e solfato, mentre per il cloruro è stata adoperata una regressione cubica. Invece per le specie cationiche vengono adoperate delle regressioni lineari.

Nelle tabelle 6 e 7 vengono riportati i parametri delle regressioni per le specie anioniche ottenute, utilizzando i valori medi delle aree per ogni singolo analita per l'intero intervallo analitico, mentre nelle tabelle 8 e 9, vengono mostrati i parametri delle regressioni per le specie cationiche ottenuti utilizzando i valori medi delle aree per ogni singolo analita per l'intero intervallo analitico.

L'equazione della regressione cubica è: $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$, quella quadratica è la seguente: $y = bx^2 + cx + d$, mentre l'equazione della regressione lineare è: $y = cx + d$; dove y è la concentrazione dell'analita, x è il segnale (area del picco). **a** (Cubic coeff.), **b** (curve), **c** (slope), e **d** (offset) sono i coefficienti, riportati nelle seguenti tabelle, come vengono espressi dal software di gestione della strumentazione (Chromeleon® Chromatography Data System).

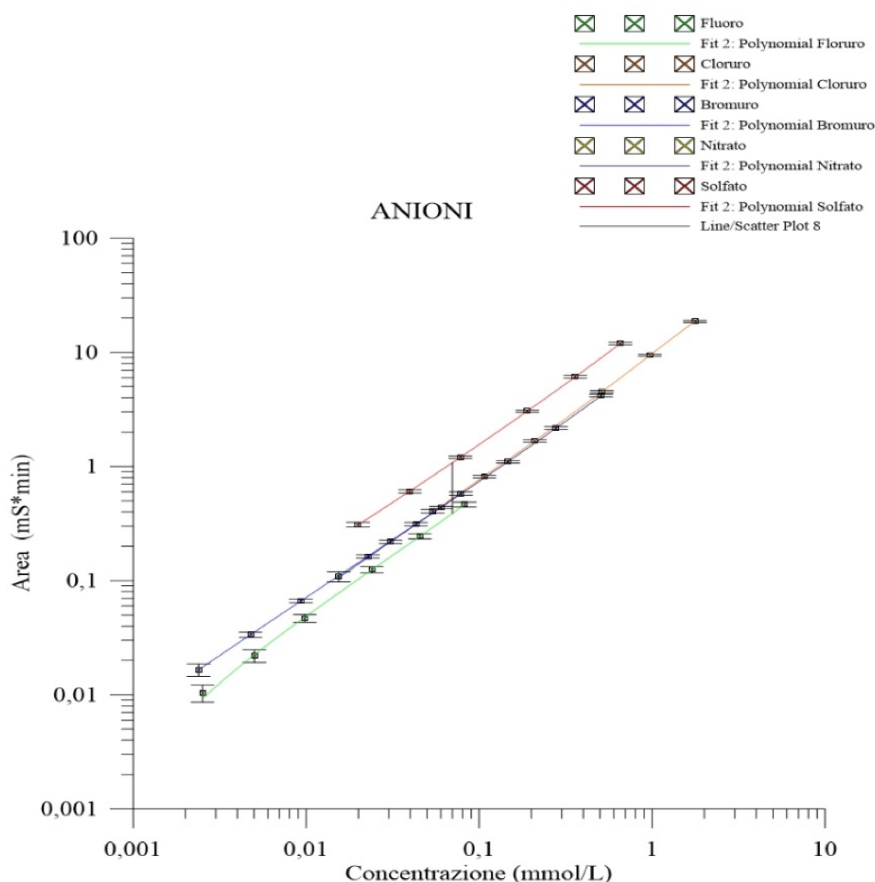


Figura 6. Grafico delle regressioni per le specie anioniche.

	Cubic Coefficient	Curve	Slope	Offset	Coeff. Di determinazione
F ⁻	-3,73E+01	9,85E+00	5,09E+00	-3,30E-03	9,99986E-01
Cl ⁻	-7,01E-01	2,99E+00	7,47E+00	-1,10E-02	1,00000E+00
Br ⁻	-5,60E+00	3,59E+00	7,13E+00	-4,58E-03	1,00000E+00
NO ₃ ⁻	-1,09E+00	2,74E+00	7,13E+00	-2,43E-03	1,00000E+00
SO ₄ ²⁻	-2,61E+00	6,85E+00	1,48E+01	8,74E-03	1,00000E+00

Tabella 6. Parametri delle regressioni cubiche e coefficiente di determinazione delle specie anioniche.

	Cubic Coefficient	Curve	Slope	Offset	Coeff. Di determinazione
F ⁻		5,20E+00	5,23E+00	-3,96E-03	9,99981E-01
Cl ⁻		1,12E+00	8,65E+00	-1,30E-01	9,99908E-01
Br ⁻		2,93E+00	7,15E+00	-5,42E-04	1,00000E+00
NO ₃ ⁻		1,91E+00	7,28E+00	-6,79E-03	9,99998E-01
SO ₄ ²⁻		4,27E+00	1,54E+01	-1,39E-02	9,99992E-01

Tabella 7. Parametri delle regressioni quadratiche e coefficiente di determinazione delle specie anioniche.

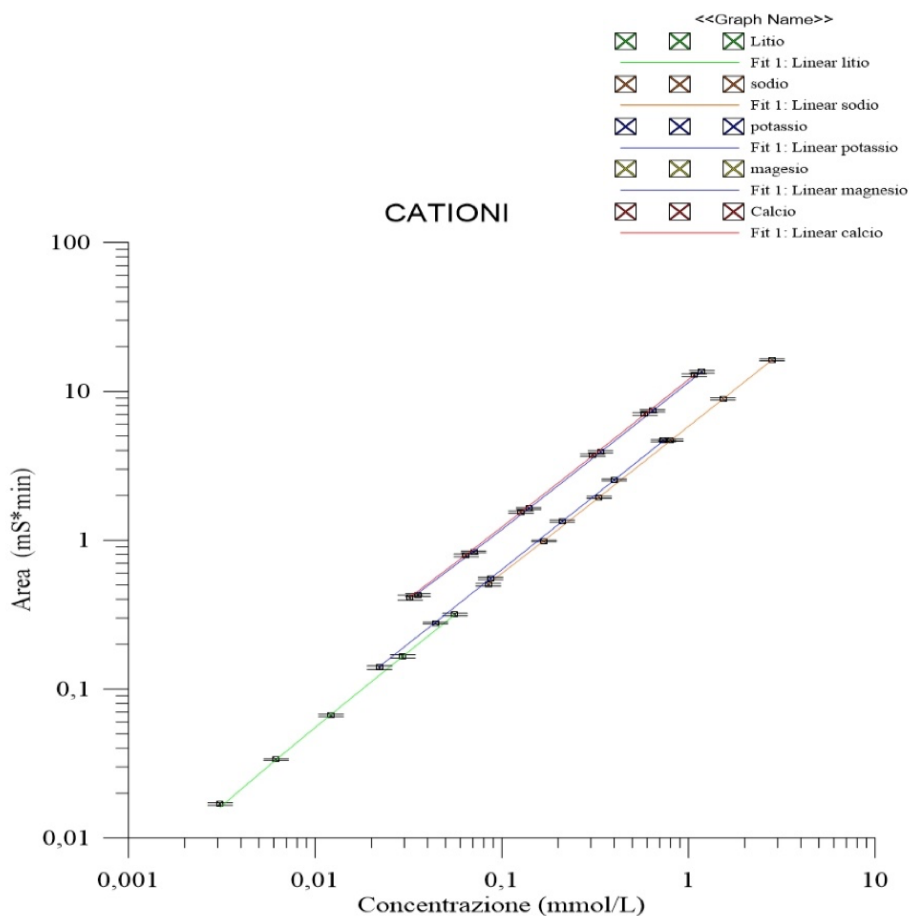


Figura 7. Grafico delle regressioni per le specie cationiche.

	Curve	Slope	Offset	Coeff. Di determinazione
Li ⁺		5,53E+00	8,32E-04	9,99969E-01
Na ⁺		5,80E+00	1,83E-02	9,99998E-01
K ⁺		6,34E+00	1,78E-03	9,99995E-01
Mg ²⁺		1,14E+01	3,54E-02	9,99993E-01
Ca ²⁺		1,20E+01	3,04E-02	9,99993E-01

Tabella 8. Parametri delle regressioni lineari e coefficiente di determinazione delle specie cationiche.

	Curve	Slope	Offset	Coeff. Di determinazione
Li ⁺	1,42E+00	5,59E+00	-9,38E-04	9,99981E-01
Na ⁺	-9,17E-03	5,82E+00	1,02E-02	1,00000E+00
K ⁺	-6,62E-02	6,39E+00	-2,19E-03	1,00000E+00
Mg ²⁺	-7,85E-02	1,15E+01	2,33E-02	9,99997E-01
Ca ²⁺	-9,98E-02	1,21E+01	1,77E-02	9,99999E-01

Tabella 9. Parametri delle regressioni quadratiche e coefficiente di determinazione delle specie cationiche.

Nella tabella 10 vengono riportati i fattori di risposta medi ottenuti dalle 15 sessioni analitiche prese in considerazione e la conducibilità molare di ogni analita [Haynes, 2015].

Per le specie cationiche il fattore di risposta è la pendenza delle rette di calibrazione mostrate in figura 6, mentre per le specie anioniche, visto che le regressioni non sono lineari, si è considerato una concentrazione unica per tutti gli analiti (7,00E-02 mmol/l) in cui ricadono tutte le curve di calibrazione (retta verticale nera in figura 6). Le aree di ogni analita sono state calcolate utilizzando le equazioni delle regressioni e dal rapporto area - concentrazione si è ricavato il fattore di risposta delle specie anioniche riportato in tabella 10.

	R.F.	Λ (mS m ² mol ⁻¹)
Fluoruro	5,54E+00	5,54E+00
Cloruro	6,87E+00	7,63E+00
Bromuro	7,35E+00	7,81E+00
Nitrato	7,31E+00	7,14E+00
Solfato	1,55E+01	1,60E+01

	R.F.	Λ (mS m ² mol ⁻¹)
Litio	5,53E+00	3,87E+00
Sodio	5,80E+00	5,01E+00
Potassio	6,34E+00	7,35E+00
Magnesio	1,14E+01	1,06E+01
Calcio	1,20E+01	1,19E+01

Tabella 10. Fattore di risposta e conducibilità molare di ogni analita.

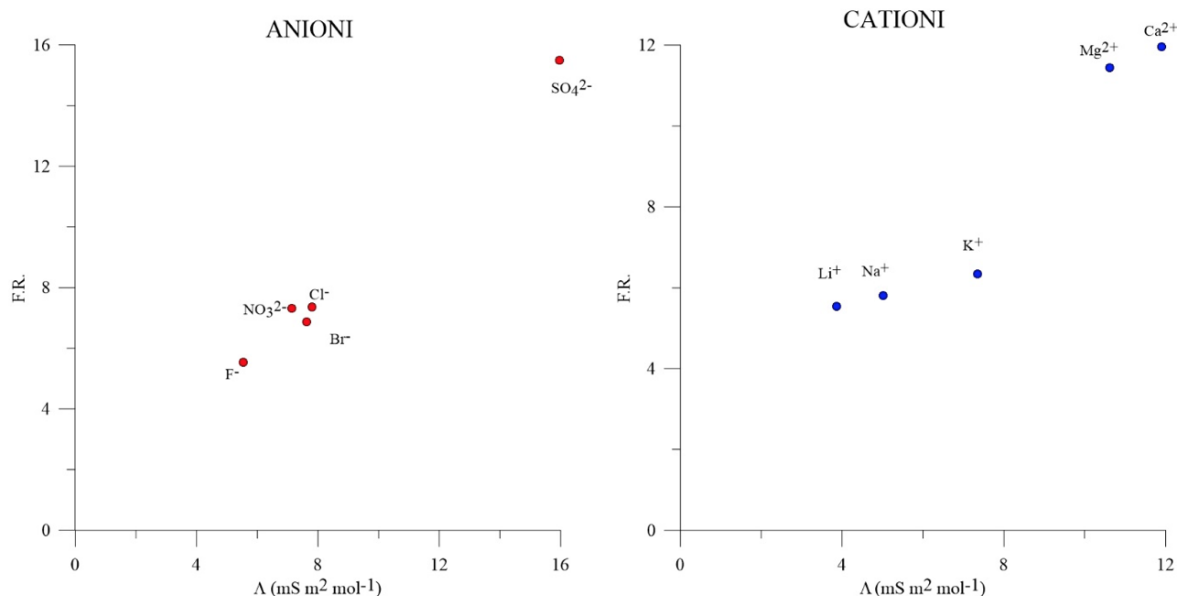


Figura 8. Grafici fattore di risposta vs conducibilità molare.

In figura 8 vengono plottati i valori del fattore di risposta in funzione della conducibilità molare delle specie anioniche e cationiche da noi determinate.

3.4 Accuratezza

Prima di procedere con la determinazione degli analiti in campioni naturali, si verifica l'accuratezza dei metodi, eseguendo l'analisi di un campione certificato. In particolare viene utilizzato un campione d'acqua del Lago Ontario – Canada (**Ontario-99**) commercializzato dall'Environment Canada.

Nella tabella seguente vengono riportati i valori certificati e determinati degli analiti del campione certificato; il confronto di questi valori consente di validare le sessioni analitiche.

Analita	ONTARIO - 99			
	Valore Deter.	Valore Cert.	σ Cert.	σ Deter.
	mg/L	mg/L		
F ⁻	6,33E-01	6,30E-01	± 4,50E-02	± 1,29E-02
K ⁺	1,94E+00	1,51E+00	± 7,40E-02	± 5,20E-03
Na ⁺	8,70E+00	8,60E+00	± 2,70E-01	± 3,27E-03
Cl ⁻	1,32E+01	1,27E+01	± 5,30E-01	± 7,43E-03
Mg ²⁺	2,15E+01	2,08E+01	± 6,90E-01	± 2,66E-03
SO ₄ ²⁻	2,66E+01	2,60E+01	± 1,02E+00	± 5,18E-03
Ca ²⁺	3,60E+01	3,54E+01	± 1,08E+00	± 4,60E-03

Tabella 11. Valore degli analiti per il controllo della accuratezza.

In figura 9 viene riportato il grafico del confronto tra le concentrazioni certificate e quelle misurate per gli analiti determinati del campione certificato. Nell'asse delle ascisse sono riportati i valori determinati e la rispettiva barra di errore associata ad ogni analita che non risulta essere visibile perché inferiore al formato della simbologia utilizzata. Inoltre si può notare che tutti i valori sono prossimi alla retta del rapporto 1:1 da cui si evince uno scostamento minimo tra i valori certificati e quelli misurati.

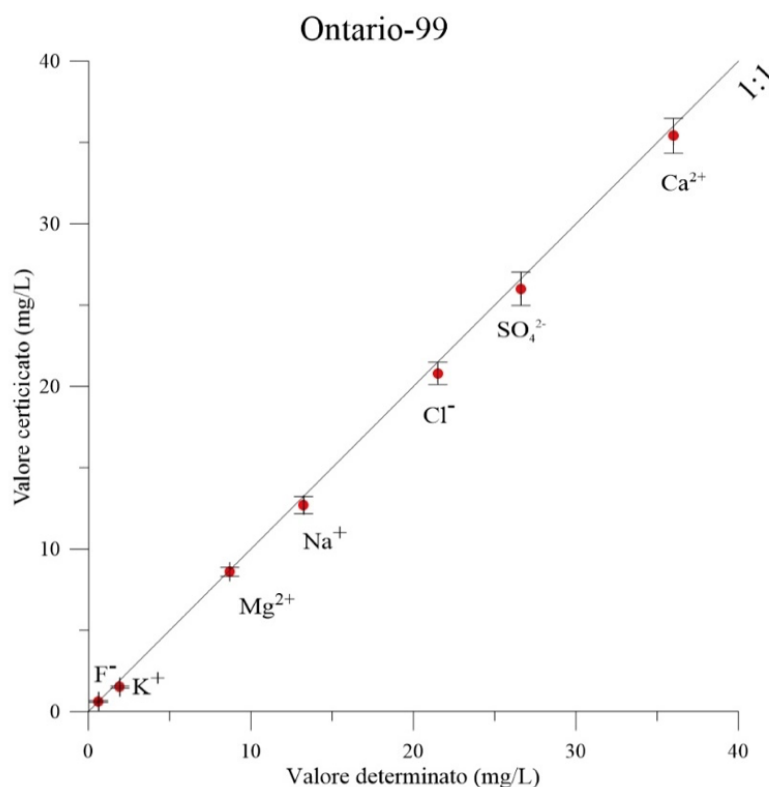


Figura 9. Grafici per la valutazione della accuratezza delle analisi.

4. Conclusioni

La cromatografia ionica è una delle tecniche più utilizzate per analisi dei costituenti maggiori di soluzioni acquose. L'apparecchiatura adoperata in questo laboratorio (Dionex ICS-1100) consente una buona ripetibilità delle misure sulle aree del picco per le soluzioni di calibrazione, consentendo una elevata precisione analitica. La precisione del metodo, come si è visto dai valori di R.S.D. per la configurazione cationica è inferiore al 2% per tutti gli analiti, mentre per le specie anioniche è inferiore al 3%, ad eccezione del bromuro e fluoruro.

Dei molteplici aspetti relativi alla calibrazione dello strumento, questo documento evidenzia l'importanza del tipo di regressione da adoperare nelle condizioni analitiche descritte in questo rapporto tecnico. I risultati mostrano che calibrando con 6 miscele multi-elementari, la regressione non lineare permette una corretta quantificazione in un ampio intervallo di concentrazioni per le specie anioniche, mentre per le specie cationiche la migliore regressione è quella lineare come scaturisce dall'analisi dei fattori di risposta (R.F.).

Una caratteristica della determinazione IC, eseguita con le metodiche riportate, è la notevole stabilità della risposta strumentale per tempi relativamente lunghi. Questa caratteristica è evidenziata per anioni e cationi dalla deviazione standard relativa (R.S.D.) delle sei miscele di calibrazione utilizzate in sessioni di lavoro differenti (15 sessioni da gennaio e dicembre 2016). Come si può vedere per la configurazione anionica, i valori di R.S.D. sono contenuti entro il 2-8% per concentrazioni superiori a 1 ppm, dispersioni più elevate (5-15%) si riscontrano solo per concentrazioni inferiori a 0,1 ppm, mentre sono inferiori al 5% per quella cationica.

I risultati mostrano una maggiore stabilità a lungo termine sul sistema cationico rispetto all'anionico, questo può essere giustificato dal principio chimico della soppressione dell'eluente carbonato/bicarbonato.

Inoltre l'accuratezza dei metodi è stata verificata eseguendo l'analisi di un campione certificato (Ontario-99) e confrontando le concentrazioni certificate con 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.

Bibliografia

- American Public Health Association, (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed., Washington, DC.
- Dionex (now part of Thermo Scientific), (2002). *Manual for Dionex IonPac AS14A Columns*. Sunnyvale, CA.
- Dionex (now part of Thermo Scientific), (2010). *Manual for Dionex IonPac CS12A Columns*. Sunnyvale, CA.
- Dorschel C.A., Ekmanis J.L., Oberholtzer J.E., Warren F.V. & Bidlingmeyer B.A., (1989). *LC detectors: evaluation and practical implications of linearity*. Anal. Chem., 61: 951A-968A.
- Green J.M., (1996). *A practical guide to analytical method validation*. Anal. Chem., 68, 305A-309.
- Haynes W.M., (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 96th Edition. Part 5-77, 5.79-CRC Press.
- Midgley D. & Parker R.L., (1989). *Non-linear of calibration in the determination of anions by ion-chromatography with suppressed conductivity detection*. Talanta 36, 1277-1283.
- Tartari G.A., Marchetto A. & Mosello R., (1995). *Precision and linearity of inorganic analyses by ion chromatography*. J. Chromatography A, 706, 21-29.

Quaderni di Geofisica

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/it/le-collane-editoriali-ingv/quaderni-di-geofisica.html>

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/it/le-collane-editoriali-ingv/rapporti-tecnici-ingv.html>

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/it/le-collane-editoriali-ingv/miscellanea-ingv.html>

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

© 2018 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