



Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto per lo Studio degli Ecosistemi
 Verbania Pallanza
 Laboratorio di idrochimica - metodi analitici ad uso interno
 a cura di Gabriele TARTARI



CONDUCIBILITA' ELETTRICA

metodo elettrochimico

Conduttimetro e pHmetro Radiometer modello ION450

PRINCIPIO DEL METODO

La conducibilità elettrica è il reciproco della resistenza elettrica e rappresenta la capacità di una soluzione acquosa di trasferire la corrente elettrica. Essa dipende dall'attività e dal tipo degli ioni presenti nel campione, la cui mobilità è notevolmente influenzata dalla temperatura.

Il metodo elettrochimico si basa sulla determinazione della resistenza elettrica della cella di misura, costituita da due elettrodi di platino platinato, inserita in un ponte di Kohlrausch a corrente alternata (in modo da limitare i fenomeni di polarizzazione); la conducibilità elettrica viene espressa in $\mu\text{S cm}^{-1}$, corrispondenti a $\mu\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ o $\mu\text{mho cm}^{-1}$, alla temperatura di 20 °C.

La corretta espressione della conducibilità specifica riferita a 20 °C è calcolata mediante l'equazione:

$$G = K \times C / (1 + \alpha (t_{\text{mis}} - t_{\text{rif}})) \quad [1]$$

Nella quale:

- La conducibilità specifica G è riferita a $t_{\text{rif}} = 20^\circ\text{C}$
- C è la conducibilità assoluta alla temperatura $t_{\text{mis}} \text{ }^\circ\text{C}$
- K è la costante di cella
- α è il coefficiente di temperatura della soluzione, che tiene conto della variazione della conducibilità della soluzione con la temperatura (i valori di α più utilizzati sono riportati in seguito).

CORREZIONE DELLA CONDUCIBILITÀ ALLA TEMPERATURA DI RIFERIMENTO

Volendo esprimere la conducibilità alle temperature di riferimento sotto riportate, si possono utilizzare i seguenti fattori di trasformazione α , ottenuti utilizzando i valori percentuali per grado centigrado riportati tra parentesi :

$$\text{Cond. a } 18^\circ\text{C} = \text{Cond. } 20^\circ\text{C} \times 0,956(2,3 \%)$$

$$\text{Cond. a } 20^\circ\text{C} = \text{Cond. } 18^\circ\text{C} \times 1,046(2,3 \%)$$

$$\text{Cond. a } 20^\circ\text{C} = \text{Cond. } 25^\circ\text{C} \times 0,900(2,0 \%)$$

$$\text{Cond. a } 25^\circ\text{C} = \text{Cond. } 18^\circ\text{C} \times 1,147(2,1 \%)$$

Il fattore di trasformazione (f) può essere calcolato dalla seguente equazione che tiene conto della differenza tra la temperatura del campione (t_{mis}) e la temperatura di riferimento (t_{rif}):

$$f = 1 + \alpha (t_{\text{mis}} - t_{\text{rif}}) \quad [2]$$

Sostituendo nell'espressione [1] il fattore di trasformazione si ottiene l'espressione semplificata [3]:

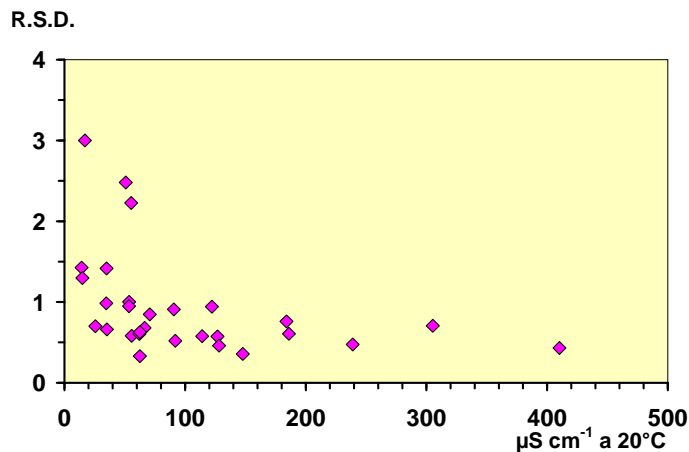
$$G = K \times C / f \quad [3]$$

I valori del coefficiente per grado centigrado variano a seconda degli ioni presenti nel campione ed in funzione della temperatura. I valori di f maggiormente utilizzati per le acque naturali sono: 0,023 a 18°C, 0,022 a 20°C e 0,019 a 25°C, corrispondenti rispettivamente a 2,3 %, 2,2 % e 1,9 % per grado centigrado (Rodier 1984; A.P.H.A. 1992).

INTERVALLO DI UTILIZZO E RIPETIBILITA'

L'intervallo di misura comunemente considerato nel laboratorio del CNR-ISE di Verbania, va da 2-3 $\mu\text{S cm}^{-1}$ fino a circa 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

La ripetibilità nella determinazione della conducibilità è espressa come deviazione standard relativa (R.S.D) ed è riportata nei grafici seguenti rispetto i valori di conducibilità elettrica espressi in $\mu\text{S cm}^{-1}$.



Nelle figure vengono riportati i valori di ripetibilità ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 2002 dalle analisi delle carte di controllo; ogni valore rappresentato è ottenuto da una serie di almeno 20 determinazioni eseguite in giorni diversi sullo stesso campione. Le determinazioni sono state ottenute con diverse celle conduttometriche utilizzando gli strumenti Radiometer CDM230 e ION450.

IMPOSTAZIONI – ION450-1 RADIOMETER



Le seguenti indicazioni riguardano specificamente il conduttimetro Radiometer ION450 con cella conduttometrica quadropolare ad immersione di platino non platinato con costante di cella $K = 1,0 \text{ cm}$ CDC566T, con sensore di temperatura integrato nel corpo della cella di misura. Il vantaggio che si ottiene dall'impiego di questo elettrodo è una riduzione della polarizzazione di elettrodo, problema frequente

con l'impiego di elettrodi dipolari. Mediante l'impiego di quattro anelli di platino, non passa corrente attraverso il circuito di misura. La corrente è applicata solamente tra la coppia più esterna

degli anelli, permettendo alla coppia interna di misurare il voltaggio della soluzione senza fenomeni di polarizzazione.

Lo strumento è impostato sulla temperatura di riferimento *Reference Temp* di 20°C ed il fattore di correzione percentuale per grado centigrado impostato (α) in T.C.% è di 2,30.

Questi parametri insieme al valore di costante di cella, verificato con la calibrazione, sono impostati sullo strumento al momento della creazione del metodo di lavoro; l'impostazione dei parametri è mantenuta in memoria anche dopo lo spegnimento dello strumento.

Il conduttimetro così impostato fornisce valori di conducibilità già corretti per la costante di cella e riferiti alla temperatura di 20°C; per ridurre l'influenza di questo empirico fattore di correzione esi consiglia di eseguire le misure sui campioni con temperatura compresa tra 17 e 23°C. Le misure vengono eseguite senza agitazione, anche se non si notano sistematiche differenze tra le misure con o senza agitazione. Lo strumento ION450-1 nel menu *Cell* è quindi impostato con *Internal stirring Off*.

Valori di ripetibilità come quelli precedentemente riportati possono essere ottenuti procedendo come descritto nel successivo paragrafo Misura della conducibilità.



pHmetro e conduttimetro Radiometer ION450 con autocampionatore SAC80

Questo tipo di conduttimetro, come altri analoghi di quest'ultima generazione, è gestito da un processore che controlla tutti i principali parametri che influenzano la misura (temperatura, stabilità e tempo di risposta, verifica della costante di cella, data e giorni trascorsi dalla calibrazione, ecc.). Il processore permette inoltre di memorizzare tutte le condizioni operative relative alle calibrazioni ed alle determinazioni sui campioni; questi controlli sono finalizzati al miglioramento della qualità interna del laboratorio nella misura della conducibilità. Una descrizione dettagliata delle caratteristiche e delle potenzialità di questo strumento esula dallo scopo di questa descrizione, pertanto qui verranno considerati solo i parametri inerenti le calibrazioni e le misure sui campioni comunemente analizzati nel laboratorio del CNR-ISE. Per una trattazione completa sulle potenzialità dello strumento si rimanda al manuale ION450 *Ion Analyser Printed by Radiometer Analytical SAS • 2005-02B*.



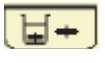
Il conduttimetro ION450 può memorizzare numerosi metodi di lavoro ognuno dei quali con proprie caratteristiche operative, tra cui oltre alle misure in conducibilità, anche misure in resistività, salinità e solidi totali disciolti. E' possibile installare diversi tipi di elettrodi contemporaneamente, tra cui elettrodi a vetro e ione selettivi, nonché celle conduttometriche con differenti specifiche. Nel laboratorio dell'Istituto lo strumento ION450-1 viene utilizzato per le determinazioni della conducibilità di acque superficiali e di pioggia con il metodo chiamato "COND".

I parametri strumentali più importanti relativi all'uso di questo conduttimetro con il metodo COND, sono descritti in seguito.

La schermata iniziale dello ION450 presenta tre pagine evidenziate dalle linguette in basso al display e selezionabili utilizzando i tasti di spostamento a destra (▶) e a sinistra (◀)

Le tre pagine sono relative ai tre menù:



- ION 450 
- *Electrodes* 
- *Cell* 

All'interno delle pagine si ci può spostare utilizzando la freccia che punta in alto (▲), in basso (▼), ed il tasto di conferma (✓).

Dalla pagina del ION 450 è possibile scegliere tra due modalità di lavoro:

Working mode : *Method*
Sequence

Scegliendo *Method* si eseguono misure singole ed indipendenti per le quali è necessaria l'introduzione manuale delle specifiche del campione. La modalità di lavoro *Sequence* permette di lavorare su di una sequenza preimpostata di campioni le cui specifiche sono state introdotte ad esempio via *computer*.

- Impostazioni di *Method*

Posizionarsi sulla casella *Working mode* e cliccare sul tasto ✓

Scegliere *Method* e confermare (✓)

Premere il tasto ③ (*Select Method*), comparirà una lista dei metodi in memoria.

Selezionare COND

Premere il tasto ③ (*Run COND*)

- Impostazioni di *Sequence*

Posizionarsi sulla casella *Working mode* e cliccare sul tasto ✓

Scegliere *Sequence* e confermare (✓)

Premere il tasto ② (*Sequence/ Sample Stack*)

Inserire nel campo ID il nome della sequenza

Premere il tasto ③ (*Edit Sequence*)

Premere il tasto ① (*Add Method*),

Confermare con ✓

Inserire il numero di campioni

Tornare al menù principale con il tasto *Esc*

Premere il tasto ① (*Run*)

Si rimanda alla descrizione del *Software Radiometer Titramaster 85* per la programmazione della sequenza di lavoro.

Informazioni sul metodo si possono ottenere scegliendo dal menù ION450 la funzione

- *Method library*:

Scegliere, cliccando su ID, il metodo COND

Editare il metodo premendo il tasto ② (*Edit Method*)

ID: COND

Mode: Measurement

Measurement: conductivity

Temperature: Probe

Number of tests: 1

Notification: No

QC Sample: No

- *Method parameters*, cliccando sul tasto ① si ottengono informazioni relative all'elettrodo:

ID:	CDC566T
Stability:	0.2 % min ⁻¹ (massima variabilità accettata nella misura)
Auxiliary output:	No
Acceptation:	3 min (tempo entro il quale si vuole accettare la misura
Max. stab.time:	30 min (tempo massimo entro il quale la misura deve essere terminata)
Stirring:	No
Temp. Correction	Linear
Temp. Coef.	2.3%/°C
Reference Temp.:	20°C
- *Results*, cliccando sul tasto ③ si ottengono informazioni relative all'accettazione dei risultati:

Acceptance criteria:	No
T°C minimum value:	17°C
T°C maximum value:	28°C
- *Printouts* cliccando sul tasto ④ si ottengono informazioni relative alle modalità di stampa

Title:	Analysis bulletin
Detailed:	Medium

Tutte le letture eseguite dallo strumento vengono conservate in un archivio delle ultime 200 misure, al quale si accede scegliendo dal menù ION 450 la funzione *GLP-Archives*.

Dal menù *Electrodes* è possibile ottenere le informazioni relative all'elettrodo installato cliccando sul tasto ④ (*Electrode library*) e scegliendo l'ID dell'elettrodo CDC566T

- *Edit electrode* premendo il tasto ②

ID:	CDC566T
Type:	conductivity + T°C
Cable resistance:	0.000 Ohm
Cable capacity:	500pF
Address:	ION/EC
Maintenance:	No
Calibration request:	No
Cell constant	0.940 cm ⁻¹ (inserita dopo la calibrazione della cella)

MISURA DELLA CONDUCIBILITÀ – ION450-1 RADIOMETER

Per la preparazione dei campioni per la misura procedere come segue:

- sciacquare **due** volte la cella conduttometrica con un'aliquota di campione;
- eseguire la misura su un'altra aliquota di campione, immergendo completamente la cella conduttometrica, evitando di lasciare bolle d'aria all'interno della cella;
- passando da un campione all'altro é importante sciacquare sempre due volte la cella con il campione successivo, si sconsiglia il risciacquo con acqua demonizzata;
- al termine delle determinazioni lavare accuratamente la cella con acqua deionizzata e lasciarvela immersa.


Tutti i recipienti utilizzati per le determinazioni devono essere accuratamente lavati con acqua deionizzata.

Tutte le informazioni relative alle singole misure qui in seguito descritte, saranno acquisite dal *Software Radiometer Titramaster 85* che deve essere contemporaneamente aperto e connesso allo


strumento ION 450. Si rimanda alla descrizione del *Software Radiometer Titramaster 85* per i dettagli relativi alla consultazione dei dati acquisiti.

➤ **Misura su un singolo campione**

In questa modalità si eseguono misure singole ed indipendenti per le quali è necessaria l'introduzione manuale delle specifiche del campione.

- Dalla pagina del ION 450 selezionare la modalità di lavoro *Working mode, Method*;
- selezionare RUN ②;
- inserire il nome del campione *Sample ID* e confermare (✓);
- procedere ai risciacqui con il campione e confermare (✓);
- inizia la misura e la progressiva stabilizzazione viene visualizzata con S = = = assieme al tempo trascorso ed alla temperatura, al termine della stabilizzazione viene visualizzato STAB;
- si passa poi alla pagina di accettazione dove con *Save and continue* ① si passa alla scelta tra *New Test* ① per eseguire misure replicate sullo stesso campione generando poi una statistica con media e deviazione standard dei valori ripetuti, oppure con *New Sample* ② per eseguire una misura su un altro campione (diverso dal precedente) o *End of analysis* ③ per terminare le misure;
- con *End of analysis* ③ viene visualizzato il risultato in $\mu\text{S cm}^{-1}$ alla temperatura di riferimento 20 °C, con OK o Stop si ritorna alla pagina iniziale ;
- se invece si vuole continuare le misure su altri campioni procedere con *New Sample* per ripetere il ciclo di misure.

➤ **Misura su una sequenza di campioni**

- Dalla pagina del ION 450 selezionare la modalità di lavoro *Working mode, Sequenze*;
- selezionare *Sequence/Sample stack* ②;
- inserire il nome della sequenza *sequence ID* per cambiare nome (✓) e confermare (✓);
- *edit sequence* ③ seguito da (✓) per inserire il numero di campioni previsti nella sequenza;
- con *Quit Esc* ritornare alla pagina iniziale ;
- per descrivere meglio i singoli campioni, dal software Titramaster85 importare la sequenza, editarla inserendo il nome appropriato per ciascun campione e rinviarla al conduttimetro ION450-1;
- fare partire la sequenza con RUN ①, i dati verranno così acquisiti e trasferiti al software;
- procedere con i risciacqui con il campione e confermare (✓);
- inizia la misura e la progressiva stabilizzazione viene visualizzata con S = = = assieme al tempo trascorso ed alla temperatura, al termine della stabilizzazione viene visualizzato STAB;
- si passa poi alla pagina di accettazione con *Save and continue* ① per la visualizzazione del valore che poi seguito dalla conferma (✓) permette di continuare con il campione successivo;
- procedere con i risciacqui con il campione e confermare (✓);
- continuare così fino alla fine della sequenza.

Si rimanda alla descrizione del *Software Radiometer Titramaster 85* per la visualizzazione e la stampa dei valori acquisiti nella sequenza di lavoro.

I risultati vengono riportati in $\mu\text{S cm}^{-1}$ alla temperatura di 20 °C esprimendo i valori con una cifra decimale.

CONSERVAZIONE DELLA CELLA CONDUTTOMETRICA

Al termine delle misure la cella conduttometrica deve essere lavata accuratamente con acqua deionizzata e conservata immersa in acqua deionizzata.

Ogni 3-4 settimane si consiglia un lavaggio dell'elettrodo con una miscela di acqua ed etanolo.

DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE DI CELLA

La taratura della cella di misura chiamata anche costante di cella, è un parametro caratteristico di ogni cella di misura. Essa solitamente si discosta poco dal valore nominale fornito dalla ditta costruttrice; è tuttavia opportuno un controllo periodico (circa ogni 6 mesi) da eseguire utilizzando le soluzioni di cloruro di potassio a conducibilità nota preparate come descritto in seguito.

Utilizzando cloruro di potassio per analisi essiccato in stufa a 140°C per almeno 1 ora, preparare la seguente soluzione madre di KCl 0,1 M:

3,7279 g di KCl in matraccio tarato da 500 ml

Dalla soluzione madre per diluizione in matracci tarati, si ottengono le soluzioni di riferimento con conducibilità teorica riportata in tabella, con le quali si procede con la misura della conducibilità secondo il seguente schema:

- disattivare la compensazione per la temperatura (T.C.% = 0) ed impostare il valore della costante di cella uguale ad 1,0000;
- misurare la conducibilità dell'acqua deionizzata (C_{acq}) utilizzata per preparare le soluzioni di KCl, termostatandola alla temperatura di 20 e 25°C;
- termostatare alla temperatura riportata in tabella le soluzioni di cloruro di potassio precedentemente preparate e misurarne la conducibilità (C_m);
- misurare la conducibilità dell'acqua deionizzata e sottrarre il valore (C_{acq}) da tutte le misure effettuate sulle soluzioni di cloruro di potassio, e determinare il valore di costante di cella per ogni soluzione:

$$\text{Costante di cella} = \frac{\text{Conducibilità teorica}}{C_m - C_{acq}}$$

Il valore medio della costante di cella ottenuto da questa serie di misure va impostato sul conduttimetro nella funzione costante di cella, al fine di correggere automaticamente tutte le letture eseguite sui campioni.

Modalità di preparazione e valori di conducibilità a diverse temperature di riferimento delle soluzioni di KCl utilizzate per la taratura della cella conduttometrica.

KCl 0.1 M volume prelevato	Vol finale ml	Concentrazione KCl	Conducibilità teorica a		Riferimento bibliografico
			20 °C	25 °C	
1000 µl	1000	0,0001 N		14,9	A.P.H.A. 1985
5000 µl	1000	0,0005 N	66,8		EPA 1981
5000 µl	500	0,0010 N		146,9	A.P.H.A. 1985
15 ml	1000	0,0015 N	196,0		Rodier 1984
25 ml	1000	0,0025 N	325,2		Rodier 1984
20 ml	500	0,0040 N	512,8		Rodier 1984

UTILIZZO DELLA CONDUCEBILITA' PER IL CONTROLLO DI QUALITA'

La facilità della determinazione e quindi la ridotta possibilità di commettere errori nella misura della conducibilità, permette di utilizzare il valore di conducibilità del campione per eseguire un primo controllo di qualità sulle analisi, un ulteriore controllo viene poi eseguito attraverso il bilancio ionico.

Il controllo di qualità basato sulla conducibilità consiste nel confronto della conducibilità misurata con la conducibilità calcolata (CE) ottenuta dalla somma dei prodotti delle concentrazioni dei singoli ioni (C_i in meq l^{-1}) per le rispettive conducibilità ioniche equivalenti a diluizione infinita (u_i in $\mu\text{S cm}^2 \text{ meq}^{-1}$):

$$CE = \sum_i u_i C_i$$

Attenzione quindi a non commettere errori durante la misura, procedere quindi con la massima cura in questa determinazione che sarà poi utilizzata come valore di riferimento nel controllo di qualità.

Le conducibilità ioniche equivalenti a diluizione infinita utilizzate per il calcolo della conducibilità (CE), espresse in $\mu\text{S cm}^2 \text{ meq}^{-1}$ alla temperatura di 20°C , sono riportate nella seguente tabella.

ANIONI		CATIONI	
ione idrossido	174,0	idrogenione	315,1
bicarbonati	39,4	ammonio	67,0
solforati	71,2	calcio	54,3
nitrati	63,6	magnesio	48,6
cloruri	68,0	sodio	45,9
		potassio	67,0

Relazione fra conducibilità misurata e calcolata: in prima approssimazione la conducibilità misurata può essere confrontata con il valore di conducibilità calcolata a diluizione infinita (CE_∞ in $\mu\text{S cm}^{-1}$), ottenuto dalla somma dei prodotti delle concentrazioni dei singoli ioni (C_i in meq l^{-1}) per le rispettive conducibilità ioniche equivalenti a diluizione infinita (λ_i in $\text{S cm}^2 \text{ eq}^{-1}$):

$$CE_\infty = \sum \lambda_i C_i \quad (1)$$

il cui calcolo dimensionale, tenuto conto che $1 \text{ litro} = 1 \text{ dm}^3$, è il seguente:

$$CE_\infty = \frac{\text{S} * \text{cm}^2}{\text{eq}} \frac{\text{meq}}{\text{dm}^3} = \frac{\text{S} * \text{cm}^2}{\text{eq}} \frac{\text{eq}}{1000 * 1000 * \text{cm}^3} = \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$$

Gli ioni considerati e le rispettive conducibilità equivalenti a diluizione infinita a 20°C sono elencati nella precedente tabella. L'esame dei dati presentati evidenzia la notevole differenza esistente fra i valori di conducibilità ionica equivalente dello ione idrogeno rispetto a quella dei rimanenti ioni. Per questa ragione in soluzioni con pH inferiori a $5,0$ si deve considerare anche lo ione idrogeno,

infatti il suo contributo alla conducibilità aumenta rapidamente al diminuire del pH; a pH uguali o inferiori a 4,3 tale contributo può essere superiore al 50%. La concentrazione (attività) dello ione idrogeno, espressa in eq l^{-1} , può essere calcolata dal pH:

$$H^+ = 10^{-pH}$$

In generale, a causa delle interazioni fra ioni in soluzione, ci si deve attendere che il valore di conducibilità calcolata a diluizione infinita (CE_∞) sovrastimi sistematicamente la conducibilità misurata. Tale differenza è trascurabile per acque con conducibilità inferiori a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, mentre per soluzioni con contenuto ionico più elevato è più corretto valutare la conducibilità calcolata (CE) utilizzando le attività ioniche al posto delle concentrazioni:

$$CE = \sum \lambda_i a_i = \sum \lambda_i f_i C_i$$

dove a_i è l'attività dello ione considerato ed f_i è il fattore o coefficiente di attività ionica media. Quest'ultimo può essere valutato con diverse approssimazioni (Stumm & Morgan 1981) tra cui quella di Debye Huckel adatta a forze ioniche inferiori a 0,005 M:

$$\log f_i = A z_i^2 \sqrt{I}$$

o usando l'approssimazione di Debye-Huckel in forma estesa adatta a forze ioniche comprese tra 0,005 M e 0,1 M :

$$\log f_i = A z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B s_i \sqrt{I}}$$

dove A e B sono delle costanti che in acqua a 20°C hanno valore 0,498 e 0,327 rispettivamente, s_i è la dimensione di ogni ione in Angstrom ed I è la forza ionica calcolata dalle concentrazioni molari C_i e dal numero di cariche dello ione in esame z_i :

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

La 18^a edizione dello *Standard Methods* (A.P.H.A. 1992) propone l'equazione di Davies già riportata da Stumm & Morgan (1981) per il calcolo della conducibilità, corretta per la forza ionica, con la seguente formula:

$$CE = CE_\infty y^2 \quad (2)$$

dove y è il coefficiente di attività calcolato dalla seguente equazione valida per acque con forza ionica fino a 0,5 M:

$$y = 10^{-0,5 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right)}$$

Il confronto fra conducibilità misurata e calcolata utilizzando le formule (1) e (2) su campioni aventi un bilancio ionico attendibile, viene fornito dalle figure 1 e 2, rispettivamente per acque

superficiali e meteoriche. Nel caso delle acque superficiali è evidente il progressivo scostamento dai valori di conducibilità calcolata dalla retta 1:1, con il crescere del contenuto dei soluti. La correzione si rende necessaria per valori di conducibilità superiori a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$; è inoltre evidente che la correzione fornisce risultati molto attendibili almeno sino a conducibilità di $800 \mu\text{S cm}^{-1}$.

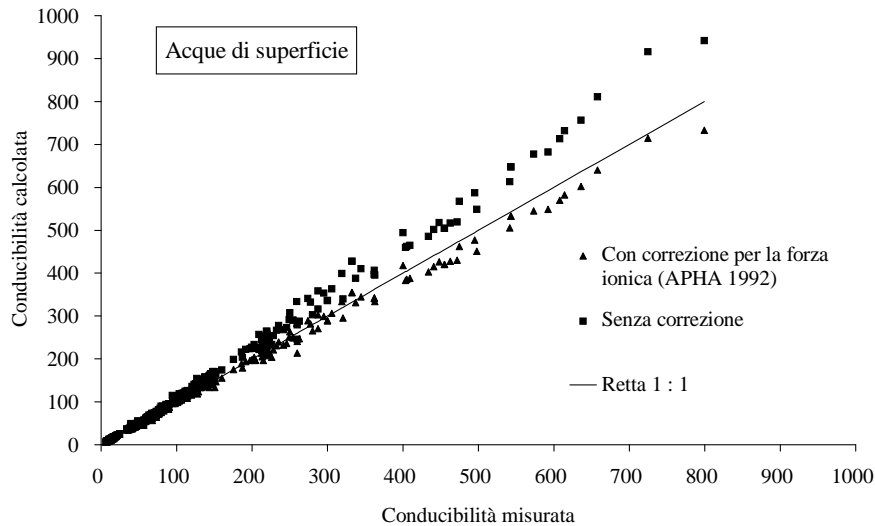


Fig. 1 Confronto su campioni di acque di superficie fra conducibilità misurata e conducibilità calcolata dalla somma ioni senza correzione per la forza ionica del campione e con correzione secondo APHA (1992).

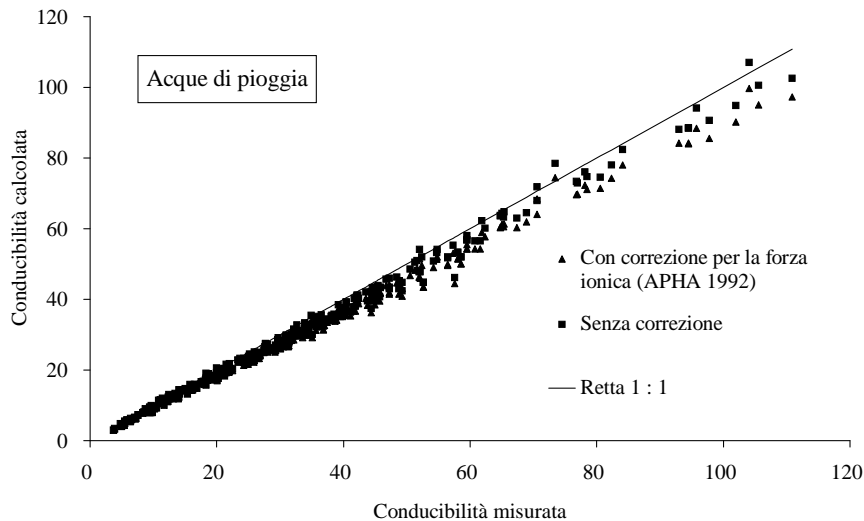


Fig. 2 Confronto su campioni di acque di pioggia fra conducibilità misurata e conducibilità calcolata dalla somma ioni senza correzione per la forza ionica del campione e con correzione secondo APHA (1992).

Nel caso dell'acqua di pioggia (Fig. 2), i cui valori di conducibilità sono generalmente inferiori a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, il confronto fra conducibilità misurata e calcolata senza correzione per la forza ionica, evidenzia valori sistematicamente inferiori della seconda rispetto alla prima. Ovviamente la differenza aumenta applicando la correzione per la forza ionica. Tale differenza è presumibilmente dovuta al fatto che non tutte le specie ioniche delle deposizioni atmosferiche sono considerate nell'analisi (ad esempio formiati ed acetati presenti in forma ionica).

Sulla base di queste considerazioni si arriva, come per il bilancio ionico, allo scostamento (Δ %) dall'uguaglianza fra conducibilità misurata e calcolata, espresso come percentuale sulla conducibilità misurata:

$$\Delta \% = 100 \frac{(Cond. misurata - Cond. calcolata)}{Cond. misurata}$$

Lo scostamento che ci si deve attendere nel caso delle acque dolci del Nord Italia, considerando la conducibilità calcolata corretta secondo Davies (A.P.H.A., 1992), è generalmente inferiore al 10%; la stessa percentuale può essere indicata anche per le acque meteoriche.

Riferimenti bibliografici

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Amer. Publ. Health Ass., Washington.
- A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Amer. Publ. Health Ass., Washington.
- Environmental Protection Agency. 1981. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems: Volume V. Manual for precipitation Measurement Systems. EPA-600/4-82-042a.
- Rodier, J. 1984. L'analyse de l'eau. Dunod, Paris. 1365 pp.
- Tartari, G.A. & R. Mosello. 1997. Metodologie analitiche e controlli di qualità nel laboratorio chimico dell'Istituto Italiano di Idrobiologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche. Documenta Ist. ital. Idrobiol., 60: 160 pp.
- Stumm, W. & J.J. Morgan. 1996. Aquatic chemistry. Wiley and Sons, New York. 1022 pp.