



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



SILICE REATTIVA

metodo colorimetrico (Automated Discrete Analyser SEAL AQ2e)

PRINCIPIO DEL METODO

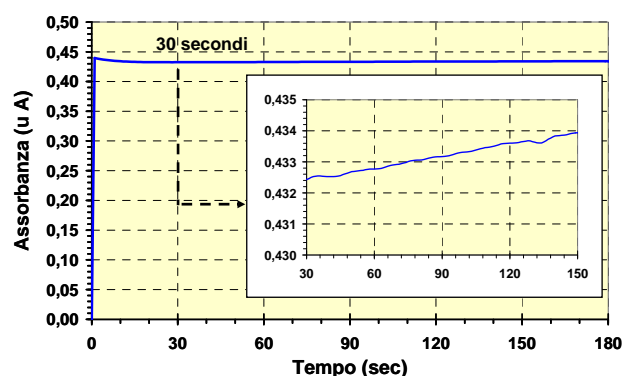
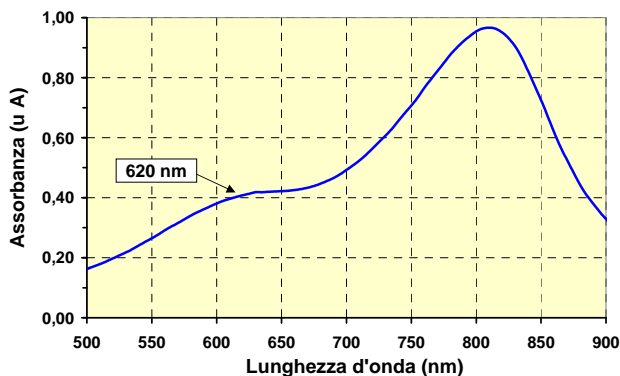
L'analizzatore discreto multiparametrico SEAL AQ2e è uno strumento automatico in grado di eseguire contemporaneamente più metodi colorimetrici ad assorbimento molecolare utilizzando micro quantità di campione e reattivi. Dal campione posto in una fiala da 2 mL viene prelevata una aliquota (solitamente 300÷500 µL) per ciascun metodo in analisi; l'aliquota di campione viene depositata in una cella di reazione nella quale vengono aggiunti in tempi diversi i reagenti (20÷300 µL). A reazione completa il campione viene aspirato in una cella a flusso da 10 mm di passo ottico (volume interno 50 µL) e la lettura in assorbanza viene eseguita con un fotometro a filtri interferenziali a lunghezza d'onda fissa con intervallo spettrale di +/- 8-10 nm, rivelatore a fotodiodi.

Per la determinazione della silice reattiva viene utilizzato un filtro interferenziale a 620 nm.

Le celle di reazione sono termostate a 37 °C mentre i reagenti sono refrigerati a circa 10 °C; lo strumento è in grado di diluire automaticamente i campioni oltre l'intervallo di calibrazione.

Il metodo per la determinazione della silice reattiva disciolta, si basa sulla reazione della silice con il sodio molibdato in condizioni acide, per formare il complesso silicomolibdato poi ridotto dal cloruro stannoso al colorante blu di molibdeno che viene determinato alla lunghezza d'onda di 620 nm; l'aggiunta di acido ossalico permette di eliminare l'interferenza dei fosfati che formano il complesso blu fosfomolibdico.

Per questa determinazione si utilizzano due metodi che coprono un ampio intervallo analitico, un primo metodo utilizzabile da 0,1 a 2,0 ppm (Si-ISE 620Low) ed uno per alte concentrazioni da 2,0 a 10,0 ppm (Si-ISE 620High).



Determinazione della silice, spettro di assorbimento e cinetica di sviluppo del colorante

INTERVALLO ANALITICO, LIMITI DI RIVELABILITA' E QUANTIFICAZIONE

Intervallo analitico e limiti di rivelabilità (LOD) e quantificazione (LOQ) dell'analisi della silice reattiva espressi in mg Si L⁻¹, ottenuti secondo il metodo IUPAC (tre e dieci volte la deviazione *standard* del bianco rispettivamente per LOD e LOQ) e con il più recente metodo dell'intervallo di predizione calcolato al 95 % dalla regressione utilizzata per la calibrazione e riportata nel paragrafo specifico.

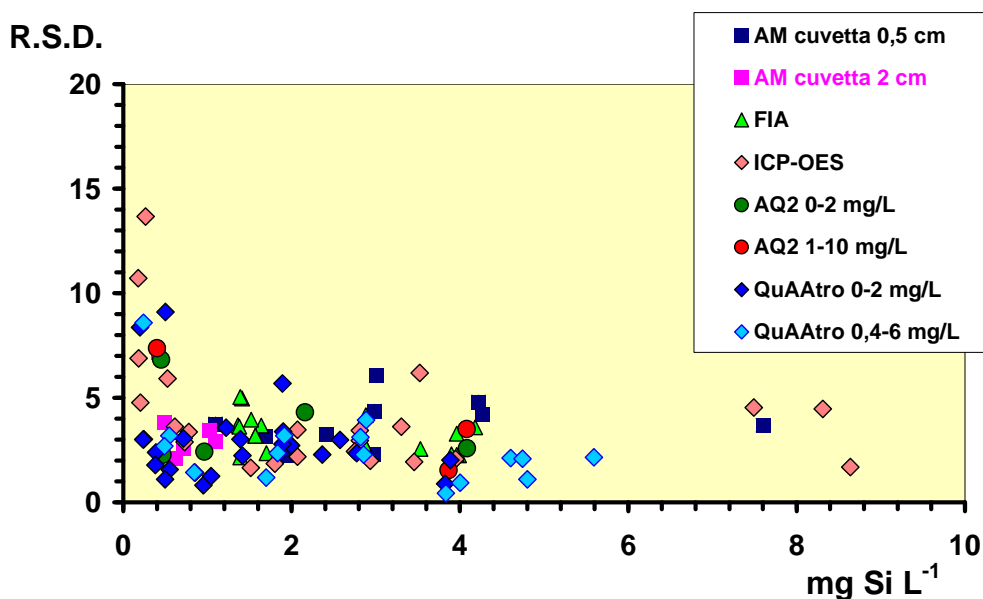
Intervallo analitico (mg Si L ⁻¹)	LOD (mg Si L ⁻¹)		LOQ (mg Si L ⁻¹)	
	IUPAC	Regressione	IUPAC	Regressione
0,05 – 2,00	0,06		0,20	
2,00 – 10,00	0,30		1,40	

L'intervallo analitico 0,05 - 2 mg Si L⁻¹ è ottimizzato per le basse concentrazioni di silice delle acque superficiali; per concentrazioni superiori a 2 mg Si L⁻¹ utilizzare il metodo che copre l'intervallo 2,00 – 10,00 mg Si L⁻¹. Campioni con concentrazioni più elevate possono essere analizzati solo dopo opportuna diluizione.

RIPETIBILITA' ANALITICA

La ripetibilità qui riportata è stata ottenuta nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 2008 al 2010 con il metodo SEAL AQ2 qui descritto. Il valore di deviazione *standard* relativa (R.S.D.) è ottenuto dalle analisi delle carte di controllo; ogni valore è rappresentativo di una serie di almeno 30 determinazioni eseguite in giorni diversi sullo stesso campione.

Vengono inoltre riportate per confronto le ripetibilità ottenute con altri metodi utilizzati nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE: metodo FIA (*Flow Injection Analysis*) utilizzato per dieci anni (1991-2000), metodo ICP-OES in uso dal 2002 e l'analizzatore a flusso segmentato SEAL QuAAtro (*Segmented Flow Analysis SFA*) in uso dal 2011.



STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

Analizzatore discreto multi parametrico SEAL AQ2e collegato a *personal computer* completamente gestito dal *software* AQ Series *Software* versione 4 in ambiente Microsoft Windows XP.

Lo strumento è composto da un piatto porta campioni a 57 posti per *vials* aperti da 2 mL, un piatto per dieci vaschette di reazione a 18 posizioni termostate a circa 37 °C, per un totale di 180 celle ciascuna della capacità di 1000 µL, ed un piatto raffreddato a circa 10 °C per effetto Peltier che può contenere fino a 15 recipienti da 40 mL per i reattivi. Un braccio rotante con sensori di livello permette di prelevare i campioni e gestire le aggiunte di reattivi; al termine della reazione una sonda di aspirazione preleva il colorante formatosi nelle celle di reazione e lo invia alla lettura colorimetrica in una cuvetta a flusso da 10 mm di passo ottico con volume interno di 50 µL termostatata, l'assorbanza viene misurata da un fotometro a filtri interferenziali a lunghezza d'onda fissa con rivelatore a fotodiodi.

Il *software* permette di programmare e gestire autonomamente e contemporaneamente fino a 3-5 metodi analitici con analisi diversificate per metodo su ciascun campione o *standard* con calibrazioni multi punto per ciascun metodo e controlli di qualità.

Per gli aspetti riguardanti la manutenzione ordinaria delle singole parti (ago prelievo, pompa peristaltica e siringa) ed ulteriori dettagli riguardanti caratteristiche, uso ed eliminazione di inconvenienti, consultare i manuali SEAL AQ2 delle singole parti strumentali ed il manuale del *software*.



Analizzatore discreto SEAL AQ2e

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni devono essere preparati nel piatto porta campioni utilizzando gli appositi *vials* aperti, precedentemente lavati con acqua ultrapura; per il riempimento utilizzare una pipetta da 2 mL o versare direttamente il campione dalla bottiglia avvinando almeno due volte.

I campioni vengono generalmente analizzati tal quali, nel caso di evidente particellato sospeso procedere al riempimento dei *vials* utilizzando una siringa da 5 mL con applicato un filtro monouso a membrana da 0,8 µm.

Prima di far partire lo strumento si consiglia di sostituire le vaschette di reazione a 18 posizioni già utilizzate; lo strumento comunque tiene il conteggio delle celle di reazione già utilizzate, ed al momento della partenza di una nuova sequenza verifica se sono sufficienti segnalando eventualmente la sostituzione.



Vial porta campione da 2 mL



Vaschetta di reazione a 18 posizioni

REAGENTI

I reagenti per la determinazione della silice qui descritti sono gli stessi utilizzati per la determinazione in flusso continuo (*Flow Injection Analysis*, FIA) già utilizzata negli anni dal 1991 al 2000 nel laboratorio del CNR-ISE e descritta in Tartari et al. 1997.

Per tutte le preparazioni dei reattivi ed i lavaggi utilizzare esclusivamente acqua ultrapura esente da silice e controllata con le determinazioni dei bianchi ; attenzione che la silice disciolta viene rimossa con difficoltà dagli impianti di deionizzazione a resine a scambio ionico.

SDS - 2,5 g di sodio dodecil solfato in 50 mL di acqua ultrapura ultrapura; questa soluzione viene utilizzata per facilitare il trascinarsi di reattivi e campioni all'interno del sistema analitico. Si aggiunge circa 200 μ l di SDS in circa 40 mL del reattivo 1 al molibdato.

- I** - in un matraccio tarato da 100 mL pesare 5.4 g di sodio molibdato per analisi ed aggiungere circa 80 mL di acqua ultrapura, sciogliere e poi aggiungere, con una pipetta graduata, 1,6 mL di acido solforico concentrato per analisi; portare poi al volume finale di 100 mL con acqua ultrapura.
- II** - in un matraccio tarato da 100 mL pesare 7 g di acido ossalico per analisi, ed aggiungere circa 80 mL di acqua ultrapura, sciogliere e poi aggiungere, con una pipetta graduata, 2 mL di acido solforico concentrato per analisi; portare poi al volume finale di 100 mL con acqua ultrapura.
- III** - in un matraccio tarato da 100 mL pesare 0,05 g di cloruro stannoso per analisi, 0,2 g di solfato di idrazina per analisi ed aggiungere circa 80 mL di acqua ultrapura, sciogliere e poi aggiungere, con una pipetta graduata, 2,8 mL di acido solforico concentrato per analisi; portare poi al volume finale di 100 ml con acqua ultrapura.

I reattivi si possono utilizzare per tre giorni dalla data di preparazione dopo di che i matracci ed i contenitori in polietilene dei reattivi devono essere svuotati, lavati e conservati pieni di acqua ultrapura.

Soluzione per lavaggio alcalino ed EDTA

2 g di sodio idrossido ed 1 g di Na₂EDTA sciolti in 100 mL di acqua ultrapura.

PARAMETRI DEL METODO

Sono qui riportati i principali parametri relativi ai metodi SEAL AQ2 per la determinazione della silice negli intervalli analitici 0,1-2,0 e 2-10 mg Si L⁻¹.

PARAMETRI per ciascun metodo	Impostazione AQ2	
	Si-ISE 620 Low	Si-ISE 620 High
<i>Short name</i>	Si_Low	Si_High
<i>Units</i>	mg Si L ⁻¹ (ppm)	mg Si L ⁻¹ (ppm)
<i>Decimal places</i>	2	2
<i>Test types</i>	End point	End point
<i>Sample volume (μL)</i>	400	100
<i>Water volume (μL)</i>	0	300
<i>Number of mixes</i>	2	2
<i>Cuvette primes</i>	3	3
<i>Cuvette washes</i>	2	2
<i>Baseline on washes</i>	NO	NO
<i>Reaction time (secondi)</i>	120	120
<i>Wavelength (nm)</i>	620	620
<i>Polynomial order</i>	1	1
<i>Number of reagents</i>	3	3
<i>1. A volume (μL)</i>	120	120
<i>2. B volume (μL)</i>	60	60
<i>Delay (secondi)</i>	60	60
<i>3. D volume (μL)</i>	60	60
<i>Delay (secondi)</i>	30	30
<i>Exclude the blank (SI)</i>	NO	NO

PROCEDIMENTO

Le seguenti note analitiche sono indicative e relative alla strumentazione precedentemente citata, che si presuppone approfonditamente conosciuta dall'utilizzatore; per ulteriori informazioni tecniche vedere quindi gli specifici manuali relativi alla strumentazione ed al *software* SEAL AQ2. Prima di iniziare il ciclo analitico è necessario riempire di acqua ultrapura il contenitore da 4 L per i lavaggi e svuotare il contenitore di scarico. Accendere lo strumento almeno 30 minuti prima iniziare le determinazioni, verificare la data di scadenza dei reattivi e procedere al lavaggio della cuvetta con il *daily startup* che permette, oltre al lavaggio delle linee e della cuvetta, di controllare il buon funzionamento del rivelatore colorimetrico, lo stato dei filtri interferenziali e di effettuare la correzione della linea di base.

Un ciclo di analisi è solitamente composto da una sequenza di 5 *standard*, due carte di controllo (prelevate in doppio) per ogni intervallo analitico e tre bianchi di acqua ultrapura; i campioni analizzati possono essere 20÷30. Al termine dei campioni ripetere le calibrazioni allo scopo di controllare eventuali derive strumentali; è consigliabile porre in coda agli *standard* un campione di bianco.

Per la preparazione della sequenza (*Tray*) si accede dall'icona *Scheduling* e si sceglie il nome della nuova sequenza (finestra *Tray Selection*). La tipologia del campione deve essere specificata nella colonna *Type* (U per i campioni e S per gli *standard*). Nella colonna del *sample ID* si riporta il

nome del campione e nella colonna *Required tests* si inserisce il metodo analitico da utilizzare. Salvare le modifiche al termine delle operazioni.

Cup	Type	Sample ID	Sample Details	Requested Tests
1	S1	STANDARD 1		Si_Low Si_High
2	S2	STANDARD 2		Si_Low
3	S3	STANDARD 3		Si_Low
4	S4	STANDARD 4		Si_Low
5	S5	STANDARD 5		Si_Low
6	S2	STANDARD 2		Si_High
7	S3	STANDARD 3		Si_High
8	S4	STANDARD 4		Si_High
9	S5	STANDARD 5		Si_High
10	S6	STANDARD 6		Si_High
11	U1	BIANCO		Si_Low Si_High
12	U2	RIP LOW		Si_Low Si_High
13	U3	RIP HIGH		Si_Low Si_High
14	U4	VERZASCA	1	Si_Low Si_High
15	U5	CANNOBINO	2	Si_Low Si_High
16	U6	ERNO	3	Si_Low Si_High
17	U7	TICINO EMI	4	Si_Low
18	U8	GIONA	5	Si_Low Si_High
19	U9	MAGGIA	6	Si_Low Si_High
20	U10	TICINO IMMI	7	Si_Low Si_High
21	U11	S GIOVANNI	8	Si_Low Si_High
22	U12	S BERNARDINO	9	Si_Low Si_High
23	U13	TOCE GRAVELLONA	10	Si_Low Si_High
24	U14	STRONA GRAVELLONA	11	Si_Low Si_High
25	U15	TRESA	12	Si_Low
26	U16	BOESIO	13	Si_Low Si_High
27	U17	BARDELLO	14	Si_Low Si_High
28	U18	VEVERA	15	Si_Low Si_High
29	U19	PELLINO	16	Si_Low Si_High

Esempio di impostazione della sequenza analitica

Per dare inizio alla sequenza analitica è necessario cliccare sull'icona *Run*, selezionare la sequenza appena salvata e procedere con lo *start*.

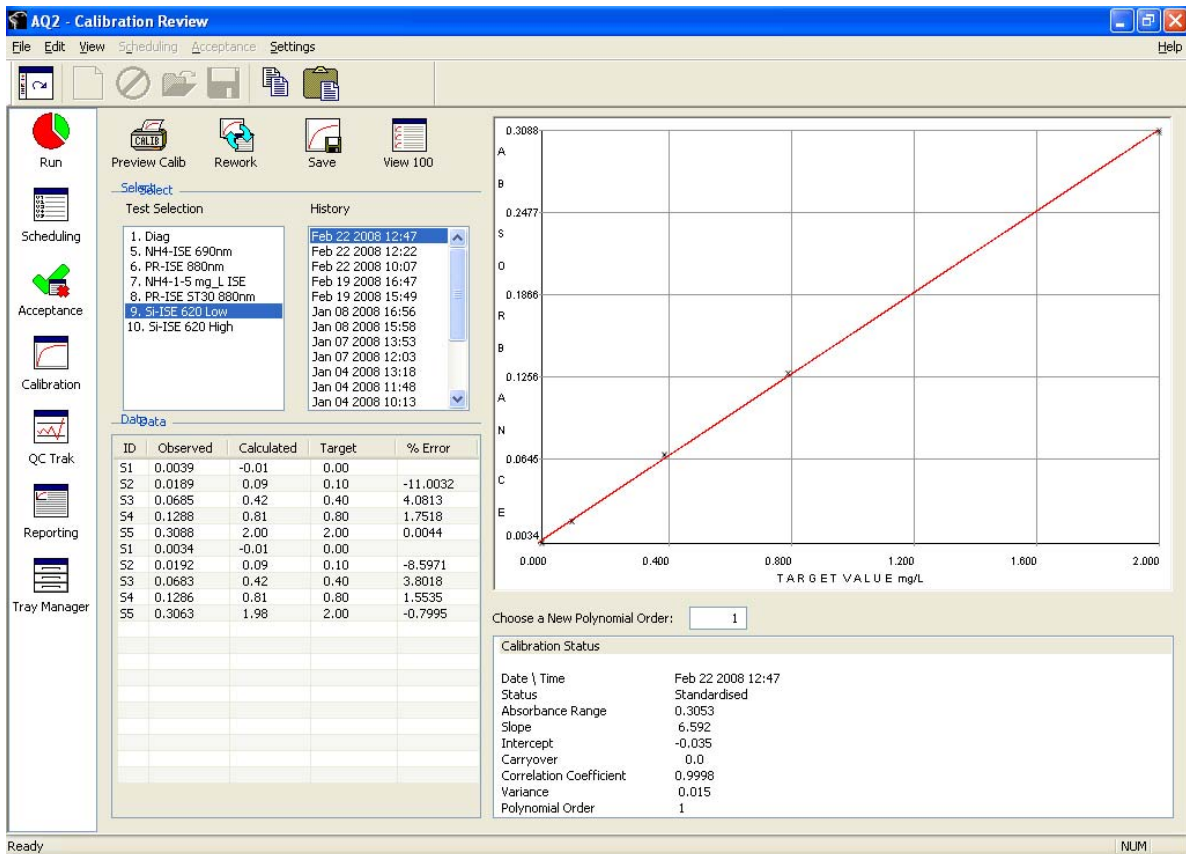
CALIBRAZIONE

Le calibrazioni vengono eseguite per regressione lineare utilizzando gli *standard* letti due volte per ogni gruppo di analisi, all'inizio ed alla fine della corsa. Per lo zero corrispondente allo *standard* S1, viene utilizzata acqua ultrapura associandogli il valore nominale di zero; questo permette al programma di costruire il grafico della calibrazione partendo per le ascisse dalla concentrazione di zero. Adottando S1 come zero questo punto viene utilizzato nella regressione calcolandone l'intercetta; per forzare la calibrazione a passare per lo zero è necessario escludere S1 nella finestra di programmazione dei parametri di calibrazione *Settings-> Test Parameters-> Select test* (scegliendo il test da modificare poi) -> *Standards-> Exclude the blank*.

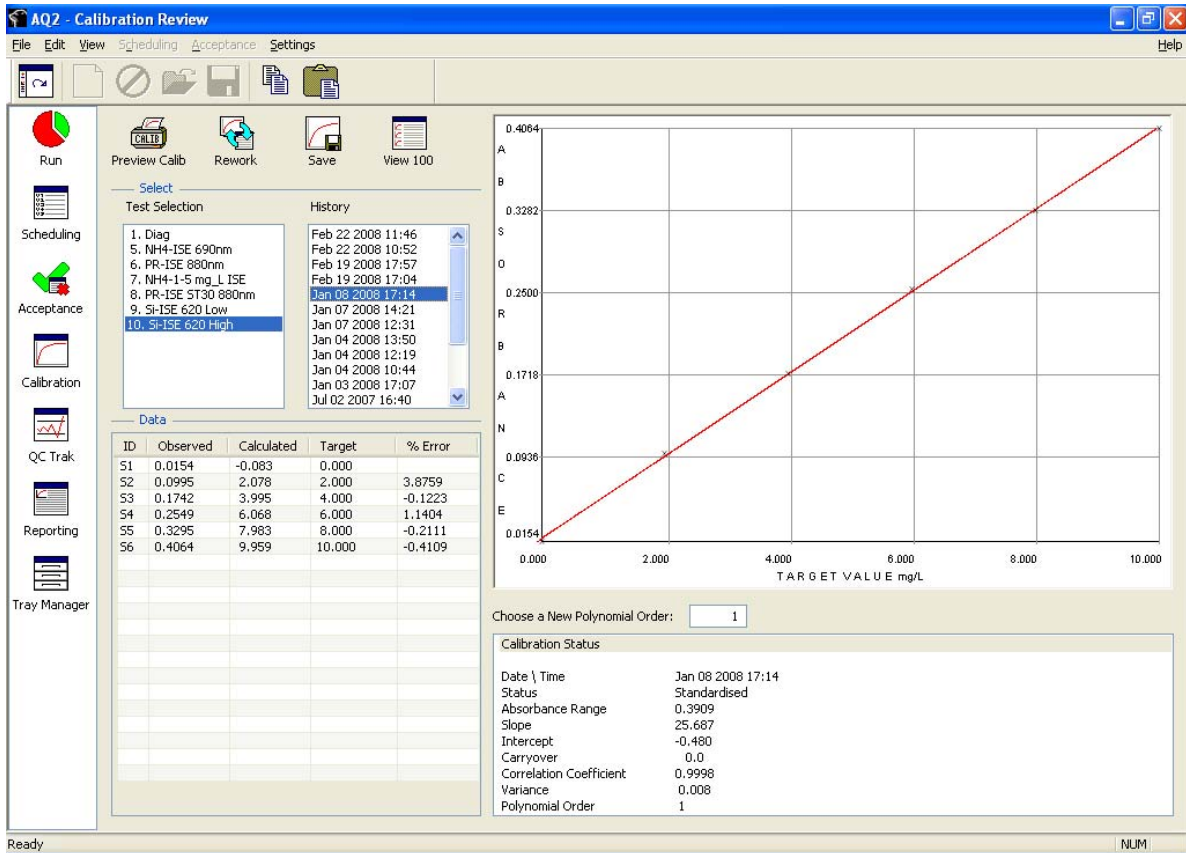
Le assorbanze dei singoli *standard* vengono confrontate nel tempo inserendoli in un file Excel per assicurare la confrontabilità dei dati prodotti e per valutare la stabilità della risposta strumentale. Per visualizzare la calibrazione, sia durante la corsa che al termine dell'analisi, bisogna cliccare



sull'icona *Calibration*, selezionando poi il metodo e l'analisi da controllare.



Esempi di calibrazione della silice reattiva metodo 0,1 - 2.0 ppm (Si_Low)



Esempi di calibrazione della silice reattiva metodo 2,0 - 10.0 ppm (Si_High)

Dai parametri di regressione riportati insieme al grafico (*Calibration Status*), tra cui la pendenza, l'intercetta ed il coefficiente di regressione si ottengono informazioni circa la bontà della calibrazione; è possibile inoltre valutare la possibilità di eliminare degli *standard* dalla calibrazione sulla base dell'errore % associato ad ogni *standard* che viene calcolato sulla base della differenza tra il valore calcolato dalla regressione e quello nominale dello *standard*. Normalmente gli *standard* con errore % maggiore del 10 % vengono scartati.

Tra i parametri del *Calibration Status* compare la voce *Carryover* a cui viene associato sempre il valore zero in quanto questa funzione viene attivata solo quando la calibrazione è eseguita per diluizione automatica, questo è un indice dell'effetto di trascinamento che si potrebbe verificare passando dallo *standard* più concentrato ad un campione di bianco (definito S0).

L' *Absorbance Range* è calcolato come differenza tra l'assorbanza dello *standard* più alto letto per ultimo e l'assorbanza del bianco (S1). La voce *Variance* indica la varianza associata alla calibrazione.

NOTA: Il programma riesce ad elaborare massimo 16 *standard* nella stessa sequenza, è conveniente calibrare all'inizio della sequenza utilizzando anche S1 necessario per la corretta rappresentazione grafica, ricalibrare poi al termine della sequenza senza inserire l'azzeramento S1.

Preparazione degli standard: dopo essiccazione in stufa alla temperatura di 110 °C per almeno un'ora, pesare la quantità indicata dei sali con qualità analitica eventualmente corretta per il grado di purezza. Preparare le soluzioni *standard* come indicato nelle tabelle delle diluizioni delle soluzioni madre e procedere con le determinazioni come descritto nel procedimento.

Soluzioni madre:

Attenzione, il sodio esafluorosilicato si scioglie lentamente, scaldare leggermente (30-40 °C) e poi raffreddare a temperatura ambiente prima di portare a volume.

$$\text{- A - } 0,67142 \text{ g Na}_2\text{SiF}_6 \text{ in } 1000 \text{ mL} = 100 \mu\text{g Si mL}^{-1}$$

Diluizioni delle soluzioni madre:

Concentrazione mg Si L ⁻¹	Prelievo madre A	Volume finale mL
0,10	250 µL	250
0,40	1000 µL	250
0,80	2000 µL	250
2,00	5000 µL	250
4,00	4000 µL	100
6,00	6000 µL	100
8,00	8000 µL	100
10,00	10000 µL	100

STANDARD Si per i metodi Si_Low e Si_High
--

Gli *standard* vengono preparati partendo dalla soluzione madre A come precedentemente descritto diluendo in matracci da 250 o da 100 mL; lo schema di utilizzo degli *standard* per ciascun intervallo analitico è il seguente.

Metodo	S2 L	S3 L	S4 L	S5 L	S2 H	S3 H	S4 H	S5 H	S6 H
Si_Low (mg Si L ⁻¹)	0,10	0,40	0,80	2,00					
Si_High (mg Si L ⁻¹)					2,00	4,00	6,00	8,00	10,00

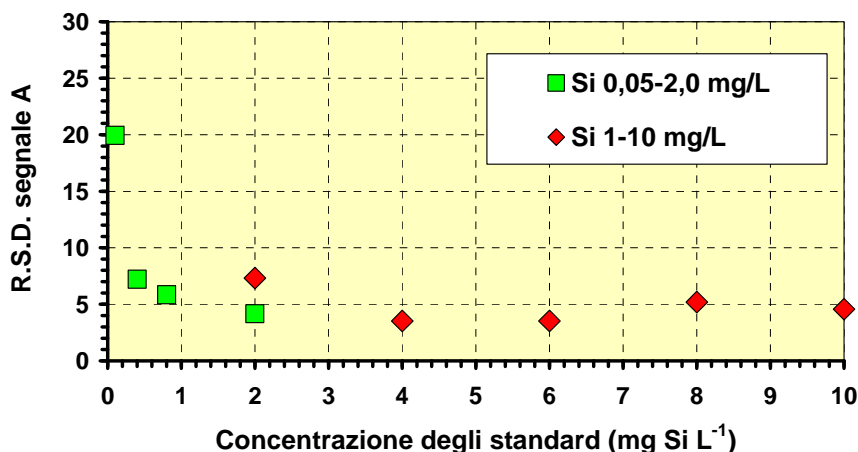
Gli *standard* da S2 L a S4 L sono utilizzabili per una settimana; gli altri possono essere utilizzati per due o tre settimane; tutti gli *standard* si conservano a temperatura ambiente in recipienti da 125 mL in polycarbonato con tappo a vite e bocca larga di facile accesso per il prelievo; ogni recipiente verrà utilizzato sempre e solo per quello *standard*.

La stabilità della risposta analitica è stata valutata dall'archivio di tutti i segnali ottenuti dagli *standard* utilizzati per le calibrazioni, eseguite con questo metodo sull'analizzatore SEAL AQ2 da gennaio 2008.

I valori di assorbanza media (u A) ottenuti per ogni *standard* vengono riportati nelle sottostanti tabelle e figure assieme alla loro variabilità espressa come deviazione *standard* relativa (R.S.D.). Si noti il tipico andamento in diminuzione con l'aumentare della concentrazione; per la silice 0,05 – 2,0 mg L⁻¹ i valori di R.S.D. decrescono sensibilmente dal 20 -10 % per le basse concentrazioni (0,1-0,4 mg L⁻¹) al 4-8 % per le altre concentrazioni, mentre per l'intervallo 2 – 10 mg L⁻¹ oscillano attorno al 5 %. L'elevata variabilità del bianco (S1 L ed H) è dovuta ai bassi valori dell'assorbanza ed è considerata normale per questi livelli di segnale.

<i>Standard</i> mg Si L ⁻¹	S1 L	S2 L	S3 L	S4 L	S5 L
	0,000	0,10	0,40	0,80	2,00
u A media	0,0053	0,0208	0,0695	0,130	0,318
R.S.D.	70	20	7	6	4
n° dati	7	7	7	7	7

<i>Standard</i> mg Si L ⁻¹	S1 H	S2 H	S3 H	S4 H	S5 H	S6 H
	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
u A media	0,0061	0,0884	0,1650	0,2419	0,3205	0,3989
R.S.D.	86	7	4	4	5	5
n° dati	5	5	5	5	5	5



Le equazioni delle regressioni ottenute per ciascun intervallo analitico dai valori riportati nelle precedenti tabelle, sono qui riportate assieme ai coefficienti di correlazione (r^2).

Intervallo analitico 0,05 – 2,00 mg Si L⁻¹ regressione lineare con bianco (S1 L)

$$\text{mg Si L}^{-1} = 6,187 A + 0,016 \quad r^2 = 0,9973$$

Intervallo analitico 2,0 – 10,0 mg Si L⁻¹ regressione lineare con bianco (S1 L)

$$\text{mg Si L}^{-1} = 25,57A - 0,203 \quad r^2 = 0,99996$$

ELABORAZIONE E TRASCRIZIONE DEI RISULTATI

Al termine dell'analisi di una sequenza analitica si deve procedere al seguente controllo ed elaborazione dei risultati ottenuti:

- controllo delle calibrazioni verificando la qualità della regressione e la corrispondenza delle letture ottenute nella calibrazione iniziale e finale, con lo scopo di evidenziare eventuali derive strumentali. Gli *standard* scartati si eliminano durante l'operazione di *Acceptance*



Acceptance

, cancellandoli con *cancel*



Cancel

e rielaborando i risultati evidenziando la colonna dei



Rework by Test

dati e premendo l'icona *Rework by test*. Per accattare definitamene i dati dell'analisi bisogna cliccare sull'icona *Accept all*, in questo modo la sequenza può essere stampata ed archiviata;

- verifica dell'accordo tra concentrazioni nominali degli *standard* e valore ottenuto dalla calibrazione questi valori non devono scostarsi troppo dal valore nominale con scostamenti entro 3-5 %, eliminarli se se superano il 15 %;
- confronto tra le assorbanze degli *standard* della sequenza con il valore medio delle assorbanze calcolato dai segnali ottenuti nella serie storica delle precedenti calibrazioni archiviata in foglio Excel; questo confronto permette di valutare la confrontabilità degli

standards nel tempo e la stabilità delle calibrazioni prodotte dall'analizzatore AQ2, al fine di valutare anche la frequenza ottimale di calibrazione;

- verifica dei valori ottenuti dall'analisi dei bianchi ed archiviazione su foglio di lavoro Excel al fine di confrontare i dati ottenuti nella sequenza con i dati precedentemente ottenuti e per il calcolo degli LOD ed LOQ;
- verifica dei valori ottenuti dall'analisi dei campioni di carte di controllo ed archiviazione su foglio di lavoro Excel, al fine di confrontare i dati ottenuti nella sequenza con i dati ottenuti nel periodo precedentemente considerato nella carta di controllo;
- stampa del *report* utilizzando l'impostazione *ISE Report* e trascrivendo poi sulle schede dei campioni i dati espressi in concentrazione mg L^{-1} arrotondando al terzo decimale corrispondente al $\mu\text{g L}^{-1}$.

SPEGNIMENTO DELLO STRUMENTO E LAVAGGIO CELLE DI REAZIONE E VIALS

Terminate le determinazioni si consiglia di estrarre al più presto le celle di reazione dal comparto riscaldato a 37 °C al fine di evitare l'evaporazione del colorante formatosi con formazione di depositi poi difficilmente asportabili. Le celle di reazione devono essere subito risciacquate in acqua ultrapura e lasciate immerse per 12-24 ore; si consiglia di svuotare anche i vial risciacquandoli ed immergendoli anch'essi in acqua ultrapura. Prima del riutilizzo risciacquarli bene in acqua ultrapura ed asciugarli in stufa ventilata per almeno 12 ore.

Prima di spegnere l'analizzatore eseguire un lavaggio della cuvetta utilizzando la soluzione esterna per il lavaggio alcalino (NaOH – Na₂EDTA) utilizzando il comando dal menù *settings* ->*maintenance* ->*cuvette* ->*extra wash* (per eseguire l'*extra wash* bisogna lasciare inserite le celle di reazione), in seguito lavare almeno una volta con acqua ultrapura eseguendo un il *daily startup*.

Togliere i reattivi riponendoli in cella frigorifera asciugando l'eventuale condensa formatasi nel vano refrigerato porta reattivi, svuotare il contenitore da 5 litri dello scarico.

Al termine di queste operazioni uscire dal *software* AQ2 e spegnere lo strumento.

Riferimenti bibliografici.

Thomsen J., K. Johnson & R. Petty. 1983. Determination of reactive silicate in seawater by flow injection analysis. *Anal. Chem.*, 55: 2378-2382.

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.