



CLORURI, NITRATI, SOLFATI

metodo in cromatografia liquida a scambio ionico con eluente potassio idrossido

PRINCIPIO DEL METODO

Un'aliquota di campione, iniettata nel flusso di eluente alcalino (KOH), viene pompata nella colonna di separazione contenente la resina a scambio anionico: qui gli anioni si separano in base alla loro affinità con i siti attivi della resina. Gli anioni attraversano quindi il sistema di soppressione a micromembrana dove vengono convertiti nei loro corrispondenti acidi forti (HCl, HNO₃ e H₂SO₄) contemporaneamente l'eluente KOH subisce lo scambio del K⁺ con H⁺ con formazione di acqua a bassa conducibilità.

Il rivelatore conduttometrico, posto dopo il soppressore, permette l'identificazione delle diverse specie anioniche sulla base dei tempi di ritenzione, mentre la loro quantificazione si ottiene dall'area dei picchi, in seguito a una adeguata calibrazione.

INTERVALLO ANALITICO, LIMITI DI RIVELABILITÀ E QUANTIFICAZIONE

Intervalli analitici e limiti di rivelabilità (LOD) e quantificazione (LOQ) ottenuti nell'analisi dei cationi con *loop* di iniezione da 100 µL, utilizzando vari criteri di calcolo:

- IUPAC che utilizza tre e dieci volte la deviazione *standard* della soluzione *standard* a concentrazione minore rispettivamente per LOD e LOQ;
- intervallo di predizione calcolato al 95 % dalle regressioni eseguite con i valori medi dei segnali e riportate nel paragrafo relativo alle modalità di calibrazione;
- valori di R.S.D. pari al 33 % per LOD e 10 % per LOQ ottenuti dall'equazione ($y = a x^{-b}$) riportata con le ripetibilità analitiche nei grafici seguenti.

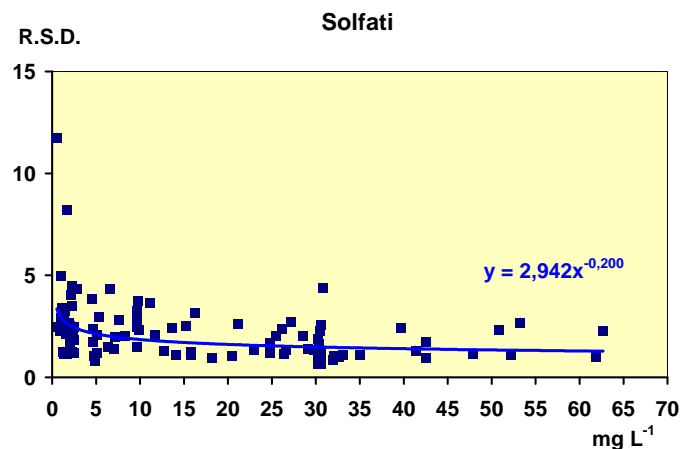
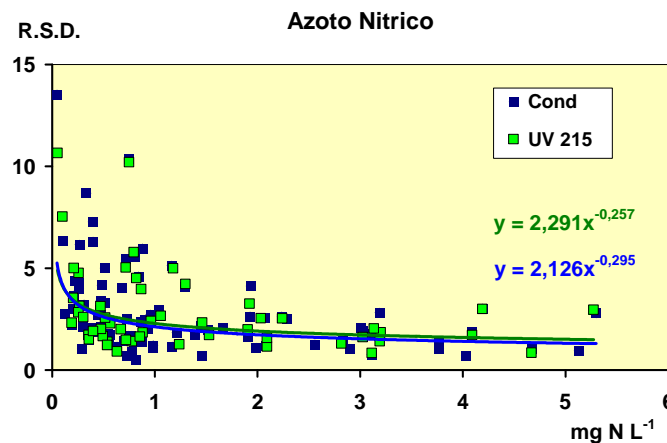
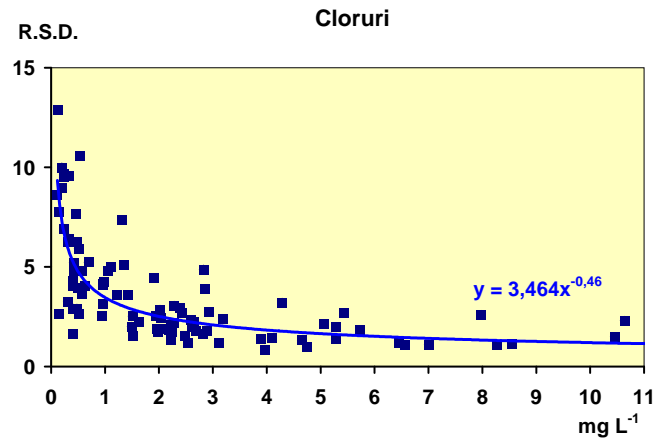
Analita	Intervallo (mg L ⁻¹)	LOD ottenuto secondo:			LOQ ottenuto secondo:		
		IUPAC	Regressione	R.S.D.	IUPAC	Regressione	R.S.D.
Cl ⁻	0,05 ÷ 10	0,023	0,034	0,007	0,076	0,071	0,100
N-NO ₃ ⁻	0,010 ÷ 5	0,013	0,010	-	0,043	0,021	0,005
SO ₄ ⁼	0,2 ÷ 50	0,065	0,070	-	0,22	0,140	0,002

I valori di LOD ed LOQ dipendono dal volume iniettato, con *loop* di iniezione da 250 µL si possono determinare concentrazioni fino a 0,01 mg L⁻¹ per ogni analita.

Campioni a concentrazioni più elevate possono essere analizzati utilizzando *loop* di iniezione di minor volume (10-50 µL) ed una adeguata calibrazione o dopo diluizione con acqua ultrapura.

RIPETIBILITÀ ANALITICA

I valori di ripetibilità qui riportati sono stati ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 1989 con la diversa strumentazione e colonne di separazione Dionex, alternatasi negli anni nella determinazione degli anioni. Il valore di deviazione *standard* relativa (R.S.D.) è ottenuto dalle analisi sulle carte di controllo a diverse concentrazioni per un periodo di 3-4 mesi in giorni diversi nelle condizioni qui descritte, per un totale di almeno 30÷50 determinazioni.



Andamento dei valori di ripetibilità analitica espressa come deviazione *standard* relativa (R.S.D.) ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 1989 dalle analisi delle carte di controllo; ogni valore rappresentato è ottenuto da una serie di almeno 30 determinazioni eseguite in giorni diversi sullo stesso campione.

DESCRIZIONE DELL'APPARECCHIATURA



Sistema cromatografico Dionex DX320 con autocampionatore AS50

Sistema cromatografico Dionex serie DX320 (in uso dal 2001) composto da pompa isocratica, rivelatore conduttometrico CDM ed UV-Visibile AD25, vano cromatografico termostato porta colonne ed autocampionatore AS50. L'utilizzo delle colonne Dionex AG19 - AS19 richiede il generatore di eluenti EG40 per la produzione di KOH. Interfaccia di comunicazione con moduli cromatografici Dionex per *personal computer* compatibile con *software* Dionex *Chromeleon 6.8* in ambiente Microsoft Windows XP.

Per ulteriori dettagli riguardanti installazione, manutenzione ed eliminazione di inconvenienti, consultare i manuali delle singole parti strumentali ed i manuali di uso e manutenzione delle colonne di separazione e soppressione Dionex.

COLONNE, ELUENTI E SOPPRESSIONE

Colonne per separazione isocratica Dionex IonPac AG19 – AS19 diametro 4 mm.

Soppressore dell'eluente di tipo elettrochimico a micromembrana Dionex Atlas (AAES) utilizzato in auto-rigenerazione continua ed alimentato dal *controller* SC20.

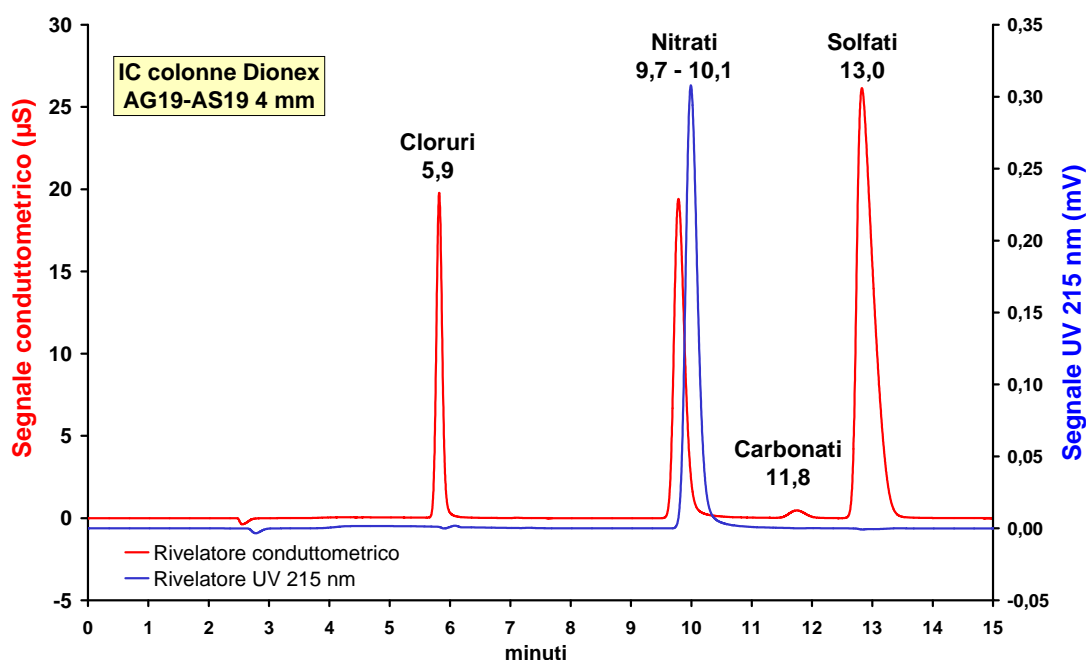
Generatore di eluenti EG40 con cartuccia EGC-KOH per la preparazione dell'eluente KOH partendo da acqua deionizzata ultrapura filtrata a 0,22 μ m, con trappola anionica auto-rigenerante (CR-ATC); la concentrazione dell'eluente consigliata è di KOH 18÷20 mM; questo valore permette di ottenere una buona separazione del picco dei nitrati dal picco dei carbonati in un ragionevole tempo analitico totale (14÷15 minuti).

Il flusso di eluente consigliato per ottenere un buon compromesso tra separazione, velocità di analisi e ripetibilità è di 1,0 mL al minuto.

Autosoppressione elettrochimica a micromembrana Atlas con SC20 *Suppressor Controller* posizionato sul *Range* 0,25 A con CC SET a 60÷65 mA i valori risultanti di queste impostazioni sono di circa 18 volts e 58 mA; la conducibilità dell'eluente soppresso è compresa tra 0,4 e 0,7 μ S cm⁻¹. Il *Controller* SRS del soppressore Atlas può essere acceso solo contemporaneamente all'attivazione del flusso della pompa e deve essere spento immediatamente dopo aver fermato il flusso dell'eluente. Si consiglia di rispettare questa sequenza in quanto gli elettrodi all'interno del soppressore Atlas vengono raffreddati dallo stesso flusso di eluente, ed è altrettanto importante non far passare eluente nel soppressore Atlas con il *Controller* SRS spento perché si causerebbe la perdita di efficienza del soppressore con conseguente diminuzione della sensibilità analitica.

Con il generatore di eluenti EG40 con cartuccia EGC-KOH con trappola anionica auto-rigenerante (CR-ATC) si genera eluente KOH esente da carbonati ad elevato grado di purezza nelle concentrazioni comprese tra 0,1 e 100 mM per flussi compresi tra 0,1 e 3,0 mL min⁻¹; è inoltre possibile eseguire dei gradienti di concentrazione che possono essere utili per migliorare la separazione di fluoruri ed acidi deboli (formiati ed acetati) che eluiscono prima del picco dei cloruri.

L'eluente KOH utilizzato con le colonne AG19 - AS19 permette di eluire come carbonati la somma di carbonati, bicarbonati ed anidride carbonica presenti nel campione (carbonio inorganico totale); questo picco dei carbonati può interferire sul picco dei nitrati, pertanto si consiglia di abbinare al rivelatore conduttometrico un rivelatore UV alla lunghezza d'onda di lettura di 215 nm per determinare i nitrati che assorbono a questa lunghezza d'onda.



Esempio di cromatogrammi ottenuti nell'analisi in cromatografia ionica con colonne anioniche Dionex AG19 - AS19 con rivelatore conduttometrico (CDM) ed UV a 215nm con soppressione chimica dell'eluente (AAES).

Per ogni anione viene riportato il tempo di ritenzione alle seguenti concentrazioni: cloruri 2 mg L⁻¹, nitrati 1,5 mg N L⁻¹ e solfati 10 mg L⁻¹.

CONDIZIONI DI INTEGRAZIONE

Le condizioni di integrazione vengono ottimizzate con il programma Dionex *Chromleon* 6.8, per informazioni e chiarimenti sull'uso di questo *software* si consiglia di consultare il manuale d'uso.

Nelle condizioni di lavoro qui indicate si ottengono cromatogrammi come quelli riportati nell'esempio dove gli anioni vengono rilevati con le colonne AG19 - AS19 in 15 minuti ai seguenti tempi di ritenzione espressi in minuti e decimi di minuto: cloruri 5,9, nitrati 9,7÷10,1 e solfati 13,0; il picco dei carbonati (a 11,8 minuti) varia in ampiezza e dimensione con l'alcalinità (HCO₃⁻ + CO₃⁻) del campione e si sposta notevolmente anche con piccole variazioni della concentrazione dell'eluente, ed in alcuni casi può interferire con i picchi adiacenti (nitrati o solfati).

I tempi di ritenzione qui riportati possono variare leggermente in funzione del sistema analitico e del suo volume morto o dell'invecchiamento delle colonne di separazione.

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni devono essere preparati negli appositi *vial* per autocampionatore precedentemente lavati con acqua deionizzata; per il riempimento utilizzare una siringa in polietilene da 5 mL alla quale viene applicato un filtro a membrana da 0,8 μm , avvinare almeno due volte la siringa, l'apparato di filtrazione e il *vial* con il campione da analizzare.

STANDARD DI LAVORO

Come in tutte le determinazioni cromatografiche anche la cromatografia ionica richiede almeno una calibrazione giornaliera, è indispensabile quindi aver sempre pronta una serie di *standard* rappresentativi dell'intervallo di concentrazioni dei campioni analizzati; a questo scopo si preparano delle soluzioni multielemento per l'uso più corrente (*standard* da n. 0 a n. 7).

Quando si analizzano campioni aventi rapporti di concentrazione diversi dagli *standard* multielemento già pronti o concentrazioni tra loro molto simili, è buona abitudine preparare tre *standard* specifici a concentrazione molto vicina a quella dei campioni.

La notevole sensibilità della metodica analitica impone per la preparazione degli *standard* l'uso di sali ad alto grado di purezza (grado analitico) opportunamente essiccati in stufa per almeno 3 ore a 105 °C e conservati in essiccatore.

Note operative: in tutte le fasi della preparazione bisogna prestare la massima attenzione ai possibili inquinamenti tra le diverse soluzioni madre; le pesate si eseguono separatamente utilizzando una bilancia analitica da laboratorio (risoluzione 0,00001 g).

E' consigliabile utilizzare sempre lo stesso gruppo di pipette a volume fisso di classe A per ogni soluzione *standard* o pipette automatiche manuali o elettroniche periodicamente calibrate per pesata; i matracci tarati devono essere di classe A risciacquati di volta in volta solo con acqua deionizzata ultrapura.

Ogni volta che si preparano nuovi *standard*, questi vanno confrontati con i precedenti per verificare che nella preparazione non siano stati commessi errori; sono accettabili differenze massime fra nuovi e vecchi *standard* nell'ordine di grandezza del 2 %.

Tutte le operazioni di diluizione si eseguono con acqua deionizzata ultrapura filtrata a 0,22 μm .

SOLUZIONI MADRE MULTIELEMENTO

- A** in matraccio da 500 mL - conservabile per due mesi
- | | | |
|----------|--------------------------------|---|
| 0,8242 g | NaCl | = 1000 mg Cl L ⁻¹ |
| 4,5353 g | K ₂ SO ₄ | = 5000 mg SO ₄ L ⁻¹ |
- B** in matraccio da 1000 mL - conservabile un mese
- | | |
|--------------------------|---|
| 10 mL madre A in 1000 mL | = 10 mg Cl L ⁻¹ |
| | = 50 mg SO ₄ L ⁻¹ |

SOLUZIONI MADRE SINGOLO ELEMENTO

- C** in matraccio da 500 mL - conservabile un mese
- | | | |
|----------|-------------------|---|
| 3,0341 g | NaNO ₃ | = 1000 mg N-NO ₃ L ⁻¹ |
|----------|-------------------|---|
- D** in matraccio da 200 mL - conservabile una settimana
- | | |
|------------------------|---|
| 2 mL madre C in 200 mL | = 10 mg N-NO ₃ L ⁻¹ |
|------------------------|---|

Nel caso si debbano preparare delle soluzioni *standard* diverse da quelle riportate negli *standard* anioni multielemento, può essere utile avere a disposizione anche le seguenti soluzioni madre a singolo elemento:

- E** in matraccio da 500 mL - conservabile due mesi
0,8242 g NaCl = 1000 mg Cl L⁻¹
- F** in matraccio da 200 mL - conservabile un mese
20 mL madre E in 200 mL = 100 mg Cl L⁻¹
- G** in matraccio da 1000 mL - conservabile due mesi
0,9071 g K₂SO₄ = 500 mg SO₄ L⁻¹

STANDARD ANIONI MULTIELEMENTO

Gli *standard* multielemento per la calibrazione degli anioni, vengono preparati partendo dalle soluzioni madre precedentemente descritte per diluizione in matraccio da 200 mL per lo *standard* 0 ed in matraccio da 100 mL per gli *standard* da 1 a 7; lo schema delle diluizioni è il seguente.

Diluizioni delle soluzioni <i>standard</i> multielemento									
Soluzione	in 200 mL	in 100 mL							
	Madre	st. 0	st. 1	st. 2	st. 3	st. 4	st. 5	st. 6	st. 7
A							200 µL	500 µL	1000 µL
B	1000 µL	1000 µL	2000 µL	5 mL	10 mL				
C							150 µL	300 µL	500 µL
D	1000 µL	1000 µL	2000 µL	5 mL	10 mL				

Questi *standard* sono utilizzabili per una settimana e si conservano a temperatura ambiente in recipienti da 100 mL in policarbonato con tappo a vite e bocca larga di facile accesso alla siringa per il prelevamento; ogni recipiente e ogni siringa devono essere utilizzati sempre e solo per lo stesso *standard*. La seguente tabella riassume le concentrazioni in mg L⁻¹ degli *standard* multielemento:

Concentrazione in mg L ⁻¹ delle soluzioni <i>standard</i> multielemento								
Variabile	st. 0	st. 1	st. 2	st. 3	st. 4	st. 5	st. 6	st. 7
Cl ⁻	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	5,0	10,0
N-NO ₃ ⁻	0,050	0,100	0,200	0,500	1,000	1,50	3,00	5,00
SO ₄ ²⁻	0,25	0,50	1,00	2,50	5,00	10,00	25,0	50,0

Le soluzioni di calibrazione a concentrazione più bassa (st. 0÷3) devono essere preparate giornalmente, mentre le altre possono venire utilizzate per dieci giorni dalla data di preparazione. Si consiglia di predisporre una tabella sulla quale annotare la data di preparazione di ciascun soluzione *standard*.

ANALISI

Le seguenti note analitiche sono indicative e relative alla strumentazione precedentemente descritta, che si presuppone approfonditamente conosciuta dall'utilizzatore; per ulteriori informazioni tecniche vedere quindi gli specifici manuali relativi alle colonne e alla strumentazione Dionex.

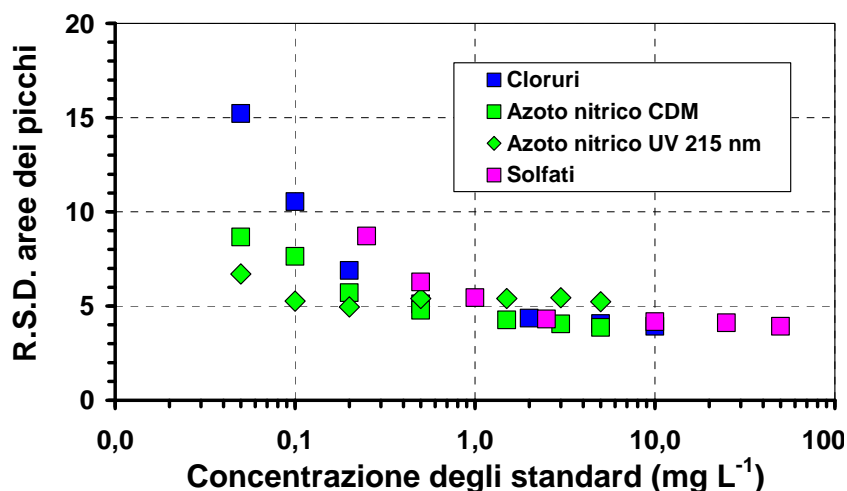
Prima di iniziare un ciclo analitico, colonne di separazione e soppressore vanno equilibrati con il flusso degli eluenti per almeno un'ora, fino ad ottenere una linea di base stabile al *range* conduttometrico di lavoro (verificare la stabilizzazione controllando la linea di base ottenuta dall'iniezione di alcuni *standard* a bassa concentrazione).

L'analisi dei campioni viene eseguita iniettando *standard* e campioni in un *loop* a volume fisso solitamente di 50 o 100 μL . Volendo migliorare la sensibilità senza diminuire il fondo scala di rivelazione conduttometrica, si possono utilizzare *loop* di iniezione con capacità fino a 250 μL .

Un ciclo di analisi è solitamente composto dalla sequenza di 5÷7 *standard* per la calibrazione, di almeno due carte di controllo a concentrazioni diverse ed un bianco di acqua ultrapura, seguiti da 20÷25 campioni; al termine dei campioni viene riletta la sequenza iniziale di *standard*, carte di controllo e bianchi.

Stabilità della risposta strumentale

La variabilità della risposta strumentale sulle concentrazioni degli *standard* (segnali in area ottenuti in un lungo periodo di tempo) espressa come deviazione standard relativa (R.S.D) per ogni analita, viene riportata nel grafico seguente. Questa variabilità, rappresentativa della stabilità della risposta strumentale e della preparazione ed iniezione degli *standard*, è contenuta entro il 5÷10 % per tutti gli analiti, ad eccezione del cloruro più sensibile alle manipolazioni preparative.



Deviazione *standard* relativa (R.S.D) sul segnale in area ottenuta da iniezioni con *loop* da 100 μL degli *standard* di calibrazione preparati ed utilizzati in giorni diversi; per l'azoto nitrico sono riportati i valori ottenuti con il rivelatore conduttometrico (CDM) ed spettrofotometrico (UV 215 nm). I dati si riferiscono al periodo 11/2005 ÷ 11/2010.

Modalità di calibrazione

Le calibrazioni si eseguono per regressione lineare della concentrazione di ogni analita rispetto l'area del corrispondente picco, l'intercetta con l'origine deve essere calcolata controllando che non sia molto diversa da zero. La scelta delle modalità di calibrazione dipende dall'intervallo di concentrazioni che si vuole analizzare con una singola calibrazione; normalmente vengono scelti intervalli che vanno da un minimo di un ordine di grandezza (0,1-1) fino a tre ordini di grandezza (0,1-100).

L'eluente KOH utilizzato con le colonne AG19-AS19 permette di lavorare fino a due ordini di grandezza con calibrazioni lineari aventi intercetta calcolata molto prossima all'origine; si consiglia di calibrare con sette livelli di concentrazione (*standard* da st. 0 a 7 escluso st. 4) come riportato nelle calibrazioni di esempio.

Vengono in seguito riportati i parametri delle calibrazioni lineari ed i grafici degli andamenti delle calibrazioni nel più ampio intervallo analitico, con i fattori di risposta e l'analisi dei residui; la costanza dei valori di RF evidenzia l'andamento lineare delle regressioni entro i limiti del $\pm 5\%$ del suo valore medio. Le calibrazioni sono eseguite con i valori delle aree medie ottenute con la linea analitica DX320-AS50 colonne AG19-AS19-AAES nel periodo novembre 2005 ÷ novembre 2010.

Parametri delle calibrazioni lineari ($\text{mg L}^{-1} = \text{intercetta} + \text{pendenza} \times \text{segnale}$) eseguite con i valori medi dei segnali ottenuti per ciascun intervallo analitico.

Variabile	Rivelatore	Intervallo	Intercetta	Pendenza	Coeff. corr. lin. (r)
Cloruri	CDM	0,05 ÷ 10 mg L^{-1}	0,008	0,870	0,999999
Nitrati	CDM	0,05 ÷ 5 mg N L^{-1}	0,009	0,353	0,999999
Nitrati	UV 215	0,05 ÷ 5 mg N L^{-1}	0,009	20,125	0,999988
Solfati	CDM	0,25 ÷ 50 mg L^{-1}	-0,006	1,196	0,999991

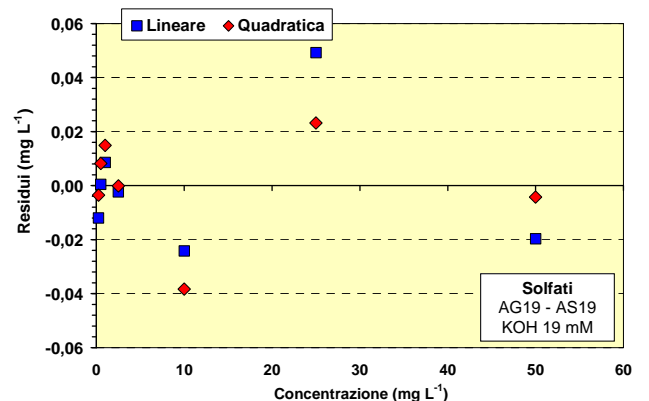
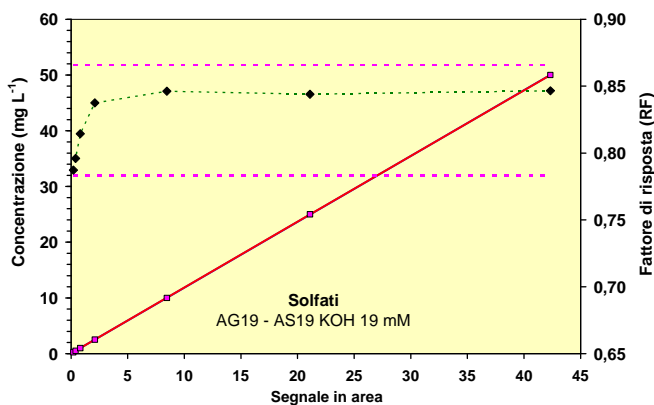
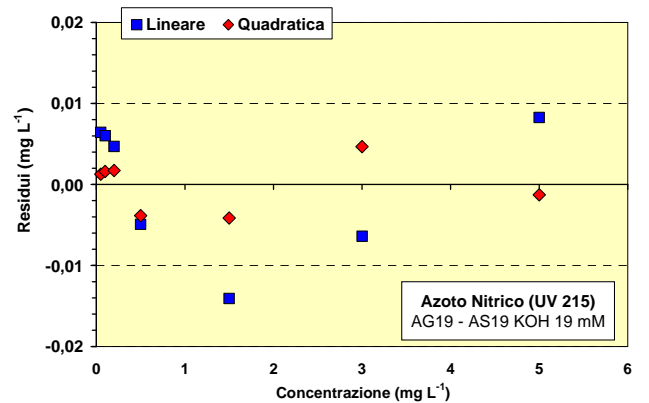
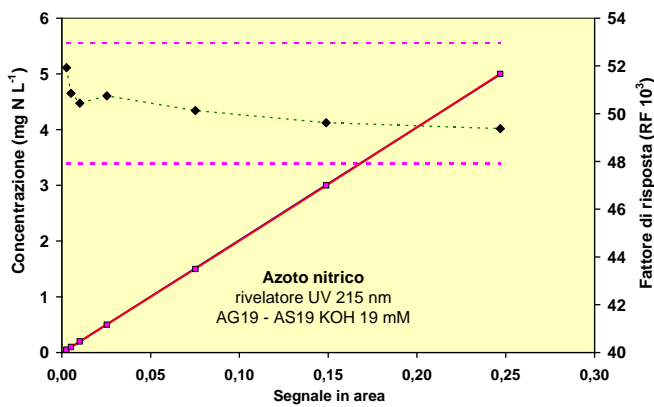
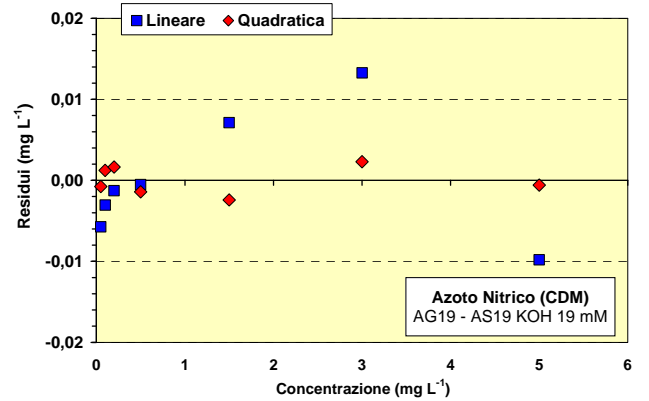
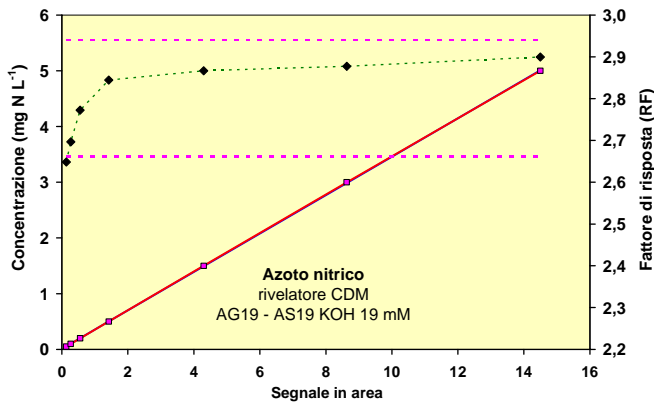
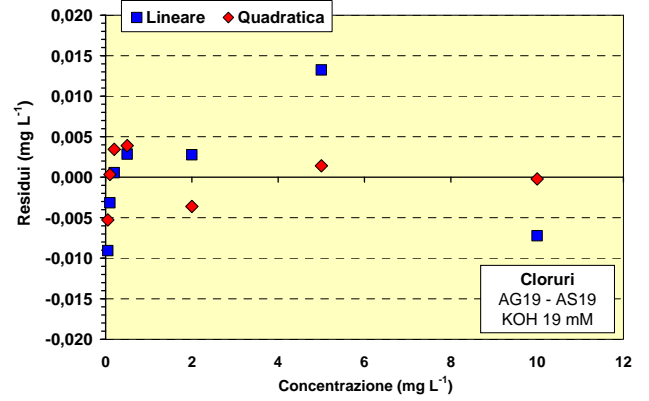
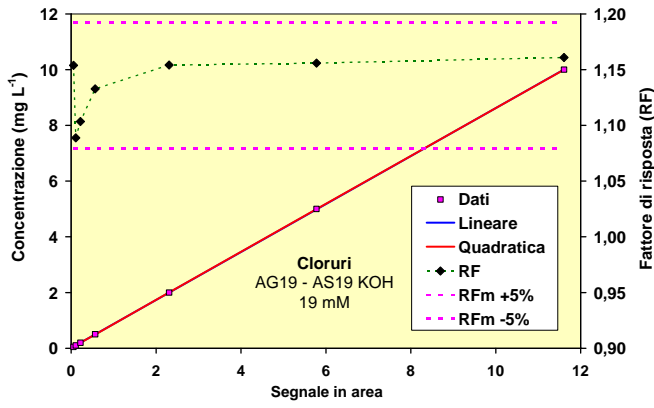
Dalla verifica eseguita con il test F di Fischer dove sono state confrontate le regressioni lineari qui descritte con quelle quadratiche, si è confermato che la regressione lineare è quella statisticamente più appropriata.

Solo nel caso dei nitrati con rivelatore conduttometrico (CDM) si ha un leggero scostamento dalla linearità per cui si consiglia la calibrazione quadratica specialmente quando si lavora su un ampio intervallo analitico (2 ÷ 3 ordini di grandezza).

Quando non è richiesta la copertura di un ampio intervallo analitico (utilizzo di 7 *standard*) si consigliano le sequenze di *standard* 0÷5 e 2÷7 con regressioni su cinque punti alle seguenti concentrazioni:

	st. 0	st. 1	st. 2	st. 3	st. 5
Variabile	Concentrazione in mg L^{-1}				
Cl ⁻	0,05	0,10	0,20	0,50	2,00
N-NO ₃ ⁻	0,050	0,100	0,200	0,500	1,50
SO ₄ ⁻	0,025	0,50	1,00	2,50	10,00

	st. 2	st. 3	st. 5	st. 6	st. 7
Variabile	Concentrazione in mg L^{-1}				
Cl ⁻	0,20	0,50	2,00	5,0	10,0
N-NO ₃ ⁻	0,200	0,500	1,50	3,00	5,00
SO ₄ ⁻	1,00	2,50	10,00	25,0	50,0



Esempi delle regressioni di cloruri, nitrati e solfati

Per campioni molto simili (ad esempio acque provenienti dallo stesso lago o fiume) è meglio utilizzare una regressione lineare con solo tre *standard* a concentrazioni molto prossime ai valori attesi (inferiore ad un ordine di grandezza). A questo scopo si possono utilizzare tre *standard* scelti tra quelli della serie st. 0-7 o prepararne tre partendo dalle madri singolo elemento come descritto nell'appendice dedicata all'analisi dei campioni (laghi, fiumi o piogge) comunemente analizzate nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE.

Nella stessa sequenza analitica è importante confrontare le calibrazioni al fine di verificare che il segnale ottenuto per ogni *standard* non sia più del 3 % differente dalle altre calibrazioni (derive strumentali o iniezioni anomale); il *software* Dionex *Chromeleon* 6.8 permette di costruire un'unica calibrazione con tutti gli *standard* (iniziale e finale) utilizzati nella sequenza adottando nel metodo l'impostazione *total* alla cartella *General*.

Si consiglia inoltre di predisporre un *file* su foglio elettronico per l'archiviazione ed il confronto con una lunga serie di segnali in area relativi agli *standard* comunemente analizzati, al fine di controllare la stabilità strumentale e la ripetibilità nella preparazione delle soluzioni calibranti.

Elaborazione dei risultati analitici

Al termine dell'analisi di una sequenza analitica si deve procedere ai seguenti controlli ed elaborazioni dei risultati ottenuti:

1. riconoscimento, acquisizione ed integrazione appropriata dei picchi degli analiti provvedendo ad eventuali ritocchi sulle linee di base;
2. controllo delle calibrazioni verificando la qualità della regressione attraverso la visualizzazione degli intervalli fiduciali al 95% ed il valore dell'intercetta prossimo allo zero;
3. verifica dell'accordo tra concentrazioni nominali degli *standard* e valori ottenuti dalle calibrazioni (iniziale e finale con impostazioni globali di calibrazione in modalità *total*), il *software Chromeleon* quando visualizza il *report* di uno *standard*, riporta le concentrazioni calcolate dalla regressione, questi valori devono essere in buon accordo con i valori nominali;
4. nel caso di letture discordanti sugli *standard* è possibile eliminare alcuni punti di calibrazione (1 o al massimo 2) per ciascun analita: prima di procedere all'eliminazione dei punti si consiglia di confrontare i valori dei segnali in area trasferendoli nell'archivio Excel delle aree per ciascun *standard*;
5. controllo 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 conseguiti nel periodo precedentemente considerato nella carta di controllo;
6. 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;
7. controllo e trascrizioni dei valori di concentrazione ottenuti sui campioni prestando attenzione che la calibrazione utilizzata comprenda i valori riscontrati nei campioni; per le calibrazioni quadratiche bisogna controllare che il segnale in area o altezza (μS) dell'analita nel campione non oltrepassi il segnale in area o altezza dell'analita nello *standard* a concentrazione più elevata.

Nella trascrizione dei risultati analitici riportare i valori in concentrazione con il numero di cifre significative come descritto nel seguente schema:

Variabile	Intervallo di concentrazioni		
	0-1 mg L ⁻¹	1-10 mg L ⁻¹	10-100 mg L ⁻¹
Cl ⁻	X,XX	X,X	X,X
N-NO ₃ ⁻	X,XXX	X,XX	X,X
SO ₄ ²⁻	X,XX	X,XX	X,X

Riferimenti bibliografici.

- APAT. IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 4020 Anioni in cromatografia ionica. Vol. 2. 1153 pp
- A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F. 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewater. (Method 4110 B). Am. Publ. Healt Ass., Washington.
- Camusso, M., & S. Polesello. 2000. Determinazione di anioni (cloruro, nitrato, solfato, bromuro, fluoruro, fosfato e nitrito) mediante cromatografia ionica. Notiziario dei metodi analitici per le acque IRSA-CNR, febbraio 2000: 1-7.
- 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.