



SODIO, POTASSIO, MAGNESIO, CALCIO ED AMMONIO
metodo in cromatografia liquida a scambio ionico
con eluente acido metansolfonico

PRINCIPIO DEL METODO

Un'aliquota di campione, iniettata nel flusso di eluente acido metansolfonico (MSA), viene pompata nella colonna di separazione contenente la resina a scambio cationico: qui i cationi si separano in base alla loro affinità con i siti attivi della resina. I cationi attraversano quindi il sistema di soppressione a micromembrana dove vengono convertiti nelle loro corrispondenti basi forti, contemporaneamente l'eluente MSA subisce lo scambio del metansolfonato con il gruppo OH⁻ con formazione di acqua a bassa conducibilità. Il rivelatore conduttometrico, posto dopo il soppressore, permette l'identificazione delle diverse specie cationiche 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.

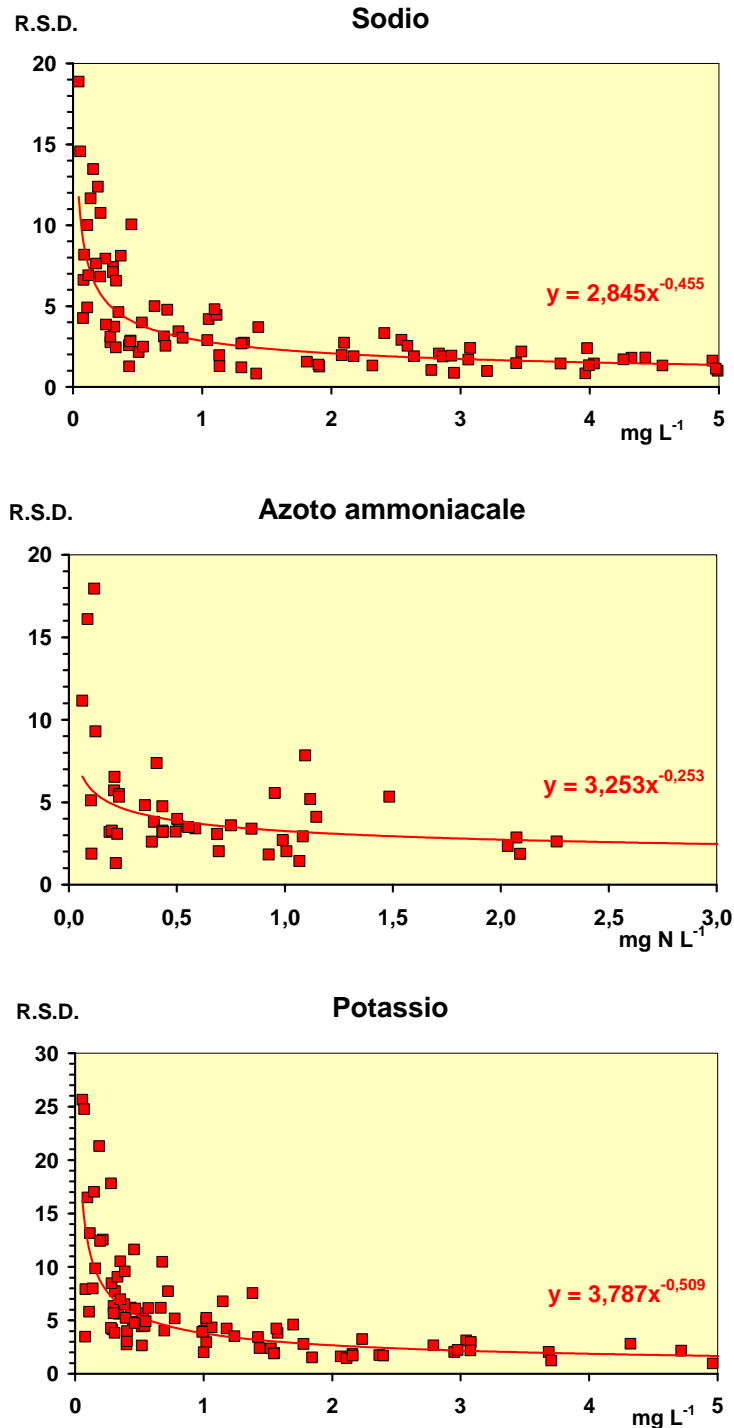
Analita	Intervallo (mg L ⁻¹)	LOD ottenuto secondo:			LOQ ottenuto secondo:		
		IUPAC	Regressione	R.S.D.	IUPAC	Regressione	R.S.D.
Na ⁺	0,02 ÷ 5	0,010	0,015	0,005	0,033	0,032	0,063
N-NH ₄ ⁺	0,05 ÷ 3	0,012	0,040	-	0,040	0,084	0,012
K ⁺	0,02 ÷ 5	0,020	0,047	0,014	0,068	0,097	0,148
Mg ⁺⁺	0,02 ÷ 5	0,010	0,027	-	0,032	0,057	0,002
Ca ⁺⁺	0,1 ÷ 25	0,055	0,073	-	0,182	0,151	0,031

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.

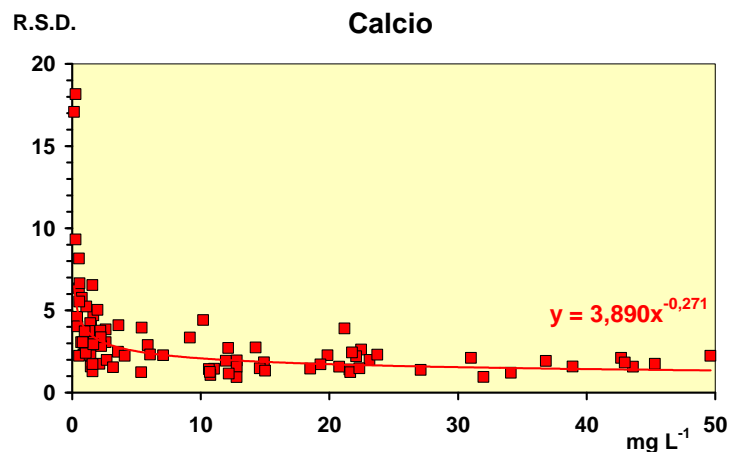
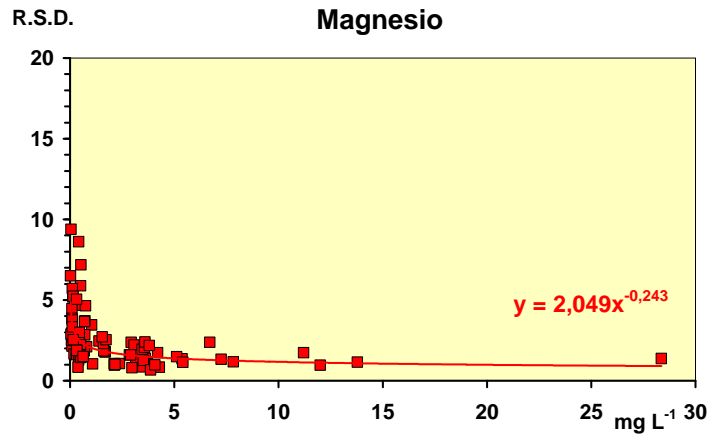
Campioni a concentrazioni più elevate possono essere analizzati utilizzando *loop* di iniezione di minor volume (10-50 µL) ed una adeguata calibrazione o dopo diluizione con acqua ultrapura.

RIPETIBILITÀ ANALITICA

I valori di ripetibilità qui riportati sono stati ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 1990 con la diversa strumentazione e colonne di separazione Dionex, alternatasi negli anni nella determinazione dei cationi. 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 ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 1990 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.



Andamento dei valori di ripetibilità ottenuti nel laboratorio di idrochimica del CNR-ISE dall'anno 1990 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 ICS3000 con autocampionatore AS



Sistema cromatografico Dionex DX500 con autocampionatore AS3500

Attualmente vengono utilizzate due linee cromatografiche Dionex, la prima in uso dal 1998 della serie DX500 con colonne da 4 mm ed autocampionatore AS3500 e la seconda in uso da aprile 2007 della serie ICS3000 con colonne da 2 o 4 mm ed autocampionatore AS. Entrambe le linee utilizzano la generazione automatica dell'eluente con cartuccia EGC-MSA per la produzione dell'eluente

acido metansolfonico. 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 CG12A - CS12A diametro interno 2 e 4 mm. Soppressore dell'eluente di tipo elettrochimico a micromembrana Dionex CSRS Ultra oppure Atlas CAES, entrambi i soppressori utilizzati in auto rigenerazione continua.

La generazione automatica dell'eluente acido metansolfonico (MSA) avviene tramite la cartuccia EGC-MSA con trappola cationica auto-rigenerante (CR-CTC) partendo da acqua deionizzata ultrapura filtrata a 0,22 μ m, generando così eluente ad elevato grado di purezza alla concentrazione compresa tra 0,1 e 100 mM per flussi compresi tra 0,1 e 3,0 ml min⁻¹; la concentrazione qui utilizzata è di 20 mM.

Con il generatore di eluenti è quindi sufficiente fornire al sistema acqua ultrapura filtrata su 0,22 μ m ed impostare la produzione di acido metansolfonico 20 mM tramite il *software* di gestione Dionex *Chromeleon 6.8*.

Il flusso di eluente consigliato per ottenere un buon compromesso tra separazione, velocità di analisi e ripetibilità è di 1,0 mL al minuto per le colonne da 4 mm di diametro (installate su DX500) e di 0,25 mL al minuto per le colonne da 2 mm di diametro (installate su ICS3000).

Per la linea analitica DX500 con autosoppressione elettrochimica a micromembrana Atlas CAES viene utilizzato l'alimentatore SC20 *Suppressor Controller* posizionato sul *Range* 0,25 A con CC SET a 65÷70 mA i valori risultanti di queste impostazioni sono di circa 30 volts e 68 mA, mentre per la linea ICS3000 i valori vengono impostati da pannello di controllo per il soppressore CAES a 20 mA.

In queste condizioni la conducibilità risultante dell'eluente soppresso è circa 0,4 e 0,7 μ S cm⁻¹.

Il *Controller SSC20* del soppressore 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 vengono raffreddati dallo stesso flusso di eluente, ed è altrettanto importante non far passare eluente nel soppressore con il *Controller SRS* spento perché si causerebbe la perdita di efficienza del soppressore con possibile diminuzione della sensibilità analitica.

È inoltre da evitare il pompaggio prolungato in colonna di sola acqua ultrapura al posto dell'eluente, in quanto la resina a scambio ionico delle colonne CG12A e CS12A potrebbe subire dei danneggiamenti irreversibili.

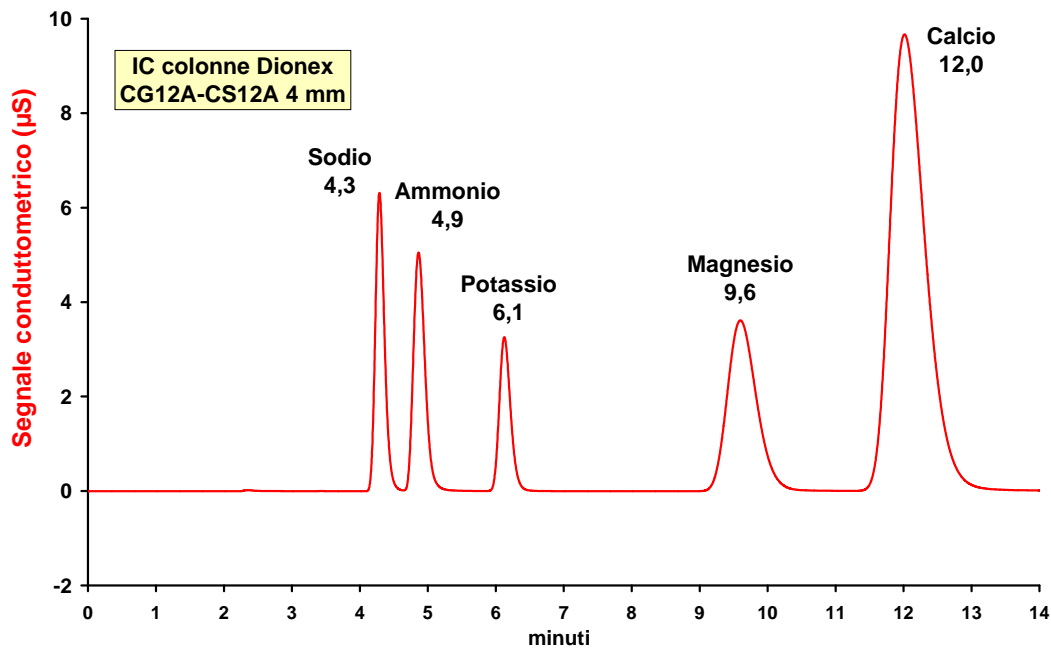
Per l'eventuale preparazione manuale dell'eluente si consiglia la preparazione di una soluzione concentrata 2 M da diluire nella misura di 50 ml in 5000 ml per ottenere l'eluente di lavoro. L'eluente concentrato è conservabile fino a 2-3 mesi, mentre l'eluente alla concentrazione di lavoro è utilizzabile per due settimane.

Modalità di preparazione della soluzione MSA concentrata (2 M):

96,1 g di acido metansolfonico Fluka al 99% per analisi in 500 ml di acqua deionizzata ultrapura filtrata su 0,22 μ m corrisponde alla concentrazione di 2 M.

Eluente acido metansolfonico 20 mM:

diluire 50 ml di soluzione concentrata a 5 litri di acqua deionizzata ultrapura filtrata a 0,22 μ m.



Esempio di cromatogramma ottenuto nell'analisi in cromatografia ionica con colonne cationiche Dionex CG12A - CS12A - CAES. Per ogni catione viene riportato il tempo di ritenzione alle seguenti concentrazioni: sodio 1 mg L^{-1} , ammonio 1 mg N L^{-1} , potassio 1 mg L^{-1} , magnesio 1 mg L^{-1} e calcio 5 mg L^{-1} .

CONDIZIONI DI INTEGRAZIONE

Le condizioni di integrazione vengono ottimizzate con il programma Dionex *Chromeleon* 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 quello riportato nella figura di esempio, dove i cationi vengono rilevati in 14 minuti ai seguenti tempi di ritenzione espressi in minuti e decimi di minuto: sodio 4,3, ammonio 4,9, potassio 6,1, magnesio 9,6 e calcio 12. 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 $0,8 \mu\text{m}$, avvinare almeno due volte la siringa, l'apparato di filtrazione e il *vial* con il campione da analizzare.

Per quanto riguarda l'uso dei *vial* in vetro bisogna rimarcare che il vetro, anche di buona qualità, può rilasciare sodio e potassio in elevate concentrazioni ($0,2\text{-}0,5 \text{ mg L}^{-1}$); pertanto nell'analisi dei cationi si consiglia l'uso di *vial* in materiale plastico (polietilene o polipropilene). In ogni caso è sempre meglio eseguire delle prove di rilascio, con acqua ultrapura per 24-48 ore, sui *vial* utilizzati per queste determinazioni.

Per migliorare la quantificazione di calcio e magnesio nei campioni con pH neutro o alcalino, può essere vantaggioso acidificare il campione con acido metansolfonico a pH di circa 3-4. Per questo si consiglia l'aggiunta di $20 \mu\text{L}$ dell'eluente MSA 2 M direttamente nel *vial* contenente $1600 \mu\text{L}$ di campione.

STANDARD DI LAVORO

Come tutte le determinazioni cromatografiche, anche la cromatografia ionica richiede almeno una calibrazione giornaliera. E' 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. 8).

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

La notevole sensibilità della metodica analitica impone l'utilizzo di sali ad alto grado di purezza (grado analitico) opportunamente essiccati in stufa per almeno 3 ore a 105 °C e conservati in essiccatore. Per la preparazione degli *standard* di calcio e magnesio si consigliano soluzioni a singolo elemento pronte per l'uso alla concentrazione di 1 mg mL⁻¹ in genere utilizzate per le determinazioni in assorbimento atomico o ICP.

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 causa della limitata solubilità e dell'elevata idratazione dei sali di calcio e magnesio si consiglia l'uso di soluzioni *standard* a singolo elemento pronte per l'uso alla concentrazione di 1 mg mL⁻¹ (standard per assorbimento atomico o ICP in HNO₃ circa 0,5 M); per sodio e potassio vengono invece utilizzati sali ultrapuri.

Na & K in matraccio da 1000 ml - conservabile da tre a quattro mesi
 2,5421 g NaCl = 1000 mg Na L⁻¹
 1,9067 g KCl = 1000 mg K L⁻¹

M in matraccio da 500 ml - conservabile da tre a quattro mesi.
 5 ml *standard* Na & K = 10 mg Na L⁻¹ 10 mg K L⁻¹
 5 ml *standard* Mg = 10 mg Mg L⁻¹
 25 ml *standard* Ca = 50 mg Ca L⁻¹

SOLUZIONI MADRE SINGOLO ELEMENTO

N in matraccio da 1000 ml - conservabile sei mesi a pH circa 3
 0,76378 g NH₄Cl in 1000 ml = 200 mg N-NH₄ L⁻¹

Per stabilizzare la soluzione madre N, prima di portare a volume, acidificare con 300 µl di acido cloridrico 30% per analisi; il pH finale deve essere di circa 3.

STANDARD CATIONI MULTIELEMENTO

Gli *standard* multielemento per la calibrazione dei cationi, vengono preparati partendo dalle soluzioni madre precedentemente descritte per diluizione in matraccio da 200 mL per gli *standard* 0, 6, 7 e 8 ed in matraccio da 100 mL per gli *standard* da 1 a 5; 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
M	500 µL	500 µL	1000 µL	3000 µL	5 mL	10 mL
N	50 µL	50 µL	100 µL	200 µL	400 µL	500 µL

Soluzione <i>standard</i> singolo elemento pronte per l'uso	in 200 mL		
	st. 6	st. 7	st. 8
Na & K soluzione da 1 mg mL⁻¹	400 µL	600 µL	1000 µL
NH₄ soluzione da 1 mg N mL⁻¹	2000 µL	2500 µL	3000 µL
Mg soluzione da 1 mg mL⁻¹	400 µL	600 µL	1000 µL
Ca soluzione da 1 mg mL⁻¹	2000 µL	3000 µL	5000 µL

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 di prelievo; ogni recipiente ed ogni siringa verranno utilizzati sempre e solo per quello *standard*.

La seguente tabella riassume le concentrazioni in mg L^{-1} degli *standard* multielemento.

Variabile	Concentrazione in mg L^{-1} delle soluzioni <i>standard</i> multielemento								
	st. 0	st. 1	st. 2	st. 3	st. 4	st. 5	st. 6	st. 7	st. 8
Na ⁺	0,025	0,05	0,10	0,30	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00
N-NH ₄ ⁺	0,05	0,10	0,20	0,40	0,80	1,00	2,00	2,50	3,00
K ⁺	0,025	0,05	0,10	0,30	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00
Mg ⁺⁺	0,025	0,05	0,10	0,30	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00
Ca ⁺⁺	0,125	0,25	0,50	1,50	2,50	5,00	10,00	15,00	25,00

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*.

Il pH di questi *standard* preparati da soluzioni concentrate per assorbimento atomico o ICP ha caratteristiche molto acide, ed indicativamente è compreso tra pH 4,5 per lo standard 0 e pH 2 per lo *standard* 8. Questi elevati valori di acidità rendono questi *standard* molto stabili eliminando i possibili fenomeni di adsorbimento di Ca⁺⁺ e Mg⁺⁺ alle pareti dei recipienti o alle tubazioni del sistema analitico, ma nel contempo posso rendere sensibilizzare eventuale parti metalliche o le pareti interne dei tubi di prelievo pertanto si consiglia una regolare sostituzione. In alcuni casi per calcio e magnesio si sono notate differenze di risposta analitica a causa della matrice molto diversa dei campioni naturali (pH alcalino) e gli *standard* (pH debolmente acido).

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.

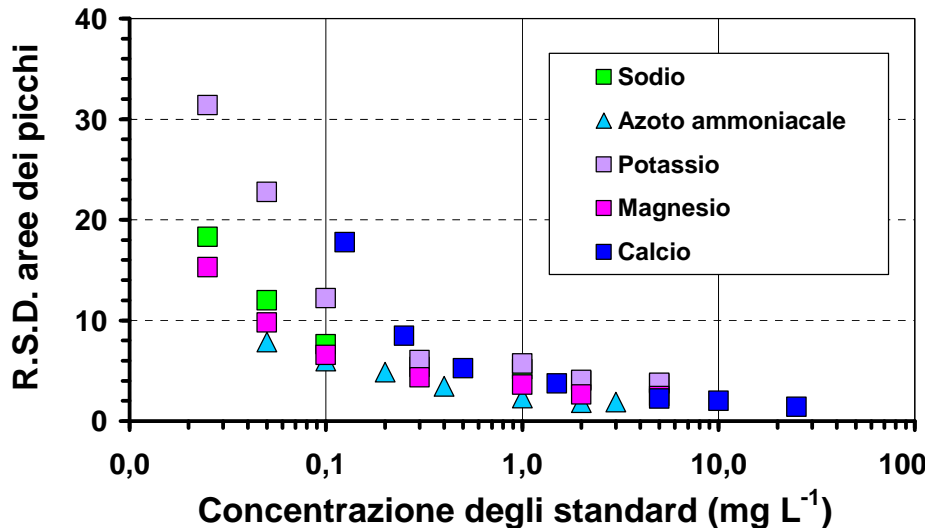
Prima di iniziare un ciclo analitico, colonne di separazione e soppressore vanno equilibrati con il flusso degli eluenti per almeno un'ora, fino ad ottenere una linea di base stabile al *range* conduttometrico di lavoro (verificare la stabilizzazione controllando la linea di base ottenuta dall'iniezione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

L'analisi dei campioni viene eseguita iniettando *standard* e campioni in un *loop* a volume fisso (solitamente di 100 μL per colonne diametro 4 mm e 25 μL per colonne diametro 2 mm). Volendo migliorare la sensibilità senza diminuire il fondo scala di rivelazione conduttometrica, si possono utilizzare *loop* fino 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 % per tutti gli analiti con concentrazioni superiori $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, mentre tra $0,02 \div 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ è varia tra $15 \div 5 \%$ unica eccezione il potassio che risente delle manipolazioni preparative nel laboratorio dove viene utilizzato l'eluente KOH per la determinazione degli anioni.



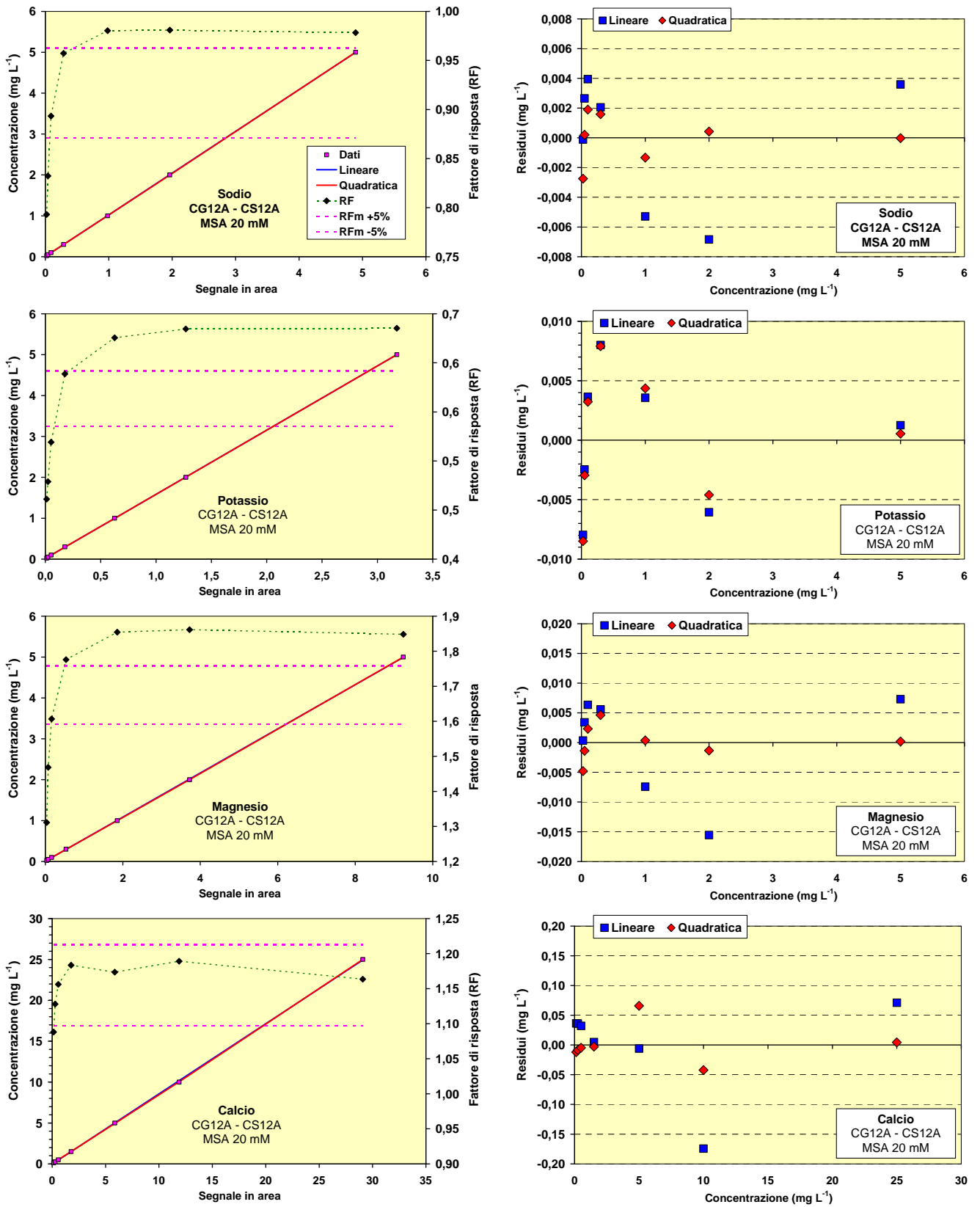
Deviazione *standard* relativa (R.S.D) sul segnale in area ottenuta da iniezioni con *loop* da $100 \mu\text{L}$ degli *standard* di calibrazione preparati ed utilizzati in giorni diversi. I dati si riferiscono al periodo 1/2009 ÷ 7/2011 con la linea analitica DX500.

Modalità di calibrazione

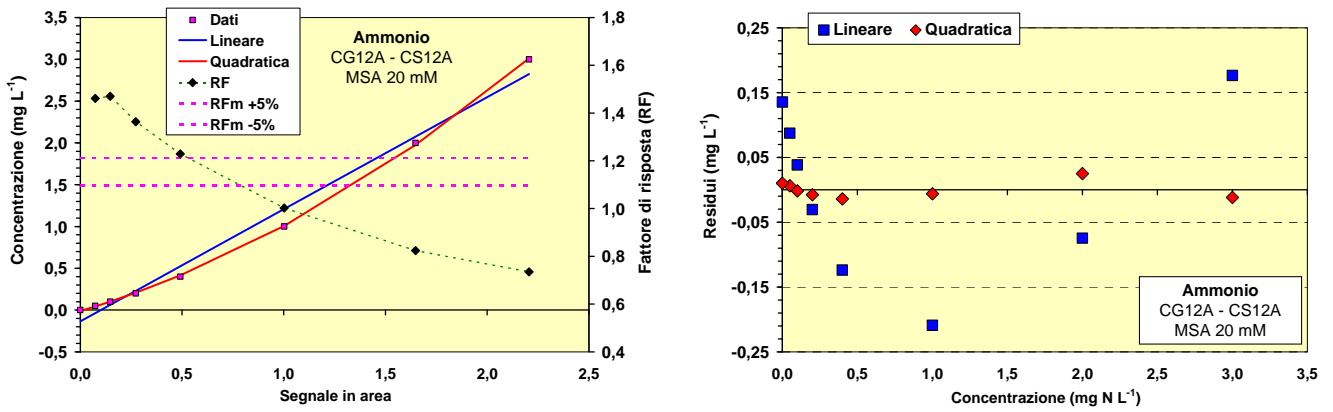
Le calibrazioni si eseguono per regressione della concentrazione di ogni analita rispetto l'area del corrispondente picco, l'intercetta con l'origine deve essere calcolata controllando che non sia molto diversa da zero. La scelta delle modalità di calibrazione dipende dall'intervallo di concentrazioni 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).

Vengono in seguito riportati 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 ottenuta per sodio, potassio, magnesio e calcio, evidenzia il buon andamento lineare delle regressioni (entro i limiti del $\pm 5\%$ del suo valore medio di RF). Per l'ammonio la calibrazione deve essere di tipo quadratico ed è inoltre consigliabile nella calibrazione l'utilizzo del punto con valore di intercetta zero impostabile in *Chromleon* nel *file.qnt* del metodo con l'opzione alla cartella *Peak table, Cal. Type* "Add zero point (0,0) for curve fitting (0)" ed identificata con la sigla *OQof* per la calibrazione quadratica con il punto zero.

Le calibrazioni qui descritte sono eseguite con i valori delle aree medie ottenute con la linea analitica DX500-AS3500 colonne CG12A-CS12A-CAES nel periodo ottobre 2006 ÷ aprile 2008.



Esempi delle regressioni di sodio, potassio, magnesio e calcio



Esempio della regressione ad andamento quadratico dell'ammonio

I parametri delle calibrazioni lineari ($\text{mg L}^{-1} = \text{intercetta} + b \times \text{segnale}$) e quadratiche ($\text{mg L}^{-1} = \text{intercetta} + b \times \text{segnale} + c \times \text{segnale}^2$) eseguite con i valori medi dei segnali ottenuti per l'intero intervallo analitico, sono riportati nelle seguenti tabelle.

Variabile	Intervallo	Intercetta	<i>b</i>	Coeff. corr. (<i>r</i> ²)
Sodio	0,025 ÷ 5 mg L ⁻¹	0,005	1.020	0,9999942
Ammonio	0,05 ÷ 3 mg N L ⁻¹	-	-	0,985
Potassio	0,025 ÷ 5 mg L ⁻¹	0,015	1,569	0,999900
Magnesio	0,025 ÷ 5 mg L ⁻¹	0,007	0,539	0,9999782
Calcio	0,125 ÷ 25 mg L ⁻¹	-0,028	0,858	0,9999211

Variabile	Intervallo	Intercetta	<i>b</i>	<i>c</i>	Coeff. corr. (<i>r</i> ²)
Sodio	0,025 ÷ 5 mg L ⁻¹	0,008	1,012	0,0018	0,9999996
Ammonio	0,05 ÷ 3 mg N L ⁻¹	-0,010	0,718	0,2956	0,9999295
Potassio	0,025 ÷ 5 mg L ⁻¹	0,015	1,566	0,0009	0,9999951
Magnesio	0,025 ÷ 5 mg L ⁻¹	0,012	0,531	0,0010	0,9999986
Calcio	0,125 ÷ 25 mg L ⁻¹	0,024	0,831	0,0009	0,9999936

Dalla verifica eseguita con il test F di Fischer dove sono state confrontate le regressioni lineari con quelle quadratiche, si è confermato che la regressione lineare è quella statisticamente più appropriata per sodio, potassio, magnesio e calcio. Per l'ammonio è invece indispensabile utilizzare la calibrazione quadratica i qualsiasi intervallo analitico, impostando alle basse concentrazioni anche il punto con valore di intercetta zero impostabile in *Chromeleon* nel *file.qnt* del metodo con l'opzione alla cartella *Peak table, Cal. Type* "Add zero point (0,0) for curve fitting (0)" ed identificata con la sigla *0Qof* per la calibrazione quadratica con il punto zero.

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÷8 con regressioni su cinque punti alle seguenti concentrazioni:

	st. 0	st. 1	st. 2	st. 3	st. 5
Variabile	Concentrazione in mg L ⁻¹				
Na ⁺	0,025	0,05	0,10	0,30	1,00
N-NH ₄ ⁺	0,05	0,10	0,20	0,40	1,00
K ⁺	0,025	0,05	0,10	0,30	1,00
Mg ⁺⁺	0,025	0,05	0,10	0,30	1,00
Ca ⁺⁺	0,125	0,25	0,50	1,50	5,00

	st. 2	st. 3	st. 5	st. 6	st. 8
Variabile	Concentrazione in mg L ⁻¹				
Na ⁺	0,10	0,30	1,00	2,00	5,00
N-NH ₄ ⁺	0,20	0,40	1,00	2,00	3,00
K ⁺	0,10	0,30	1,00	2,00	5,00
Mg ⁺⁺	0,10	0,30	1,00	2,00	5,00
Ca ⁺⁺	0,50	1,50	5,00	10,00	25,00

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 si consiglia di riportare i valori in concentrazione con il numero di cifre significative come descritto nel seguente schema:

Variabile	Intervallo di concentrazioni	
	0-5 mg L ⁻¹	5-50 mg L ⁻¹
Na ⁺	X,XX	X,X
N-NH ₄ ⁺	X,XX	-
K ⁺	X,XX	X,X
Mg ⁺⁺	X,XX	X,X
Ca ⁺⁺	X,XX	X,X

Riferimenti bibliografici.

- APAT. IRSA-CNR. 2003. Metodi analitici per le acque. 3030 Determinazione di cationi (Sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio) mediante cromatografia ionica. Vol. 1. 1153 pp
- Camusso, M., & S. Polesello. 2000. Determinazione di cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio e calcio) mediante cromatografia ionica. Notiziario dei metodi analitici per le acque IRSA-CNR, febbraio 2000: 8-13.
- 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.