

DETERMINAZIONE DEI CATIONI CALCIO, LITIO, MAGNESIO, POTASSIO, SODIO. METODO PER CROMATOGRAFIA IONICA

0. Generalità e definizioni

I cationi calcio, litio, magnesio, potassio e sodio sono presenti nelle acque in concentrazioni ampiamente variabili a seguito di apporti naturali e/o antropici.

La tecnica della cromatografia ionica permette di determinare i cationi sopra elencati in modo rapido e sequenziale.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica consente la determinazione di calcio, litio, magnesio, potassio e sodio nelle acque sorgive, sotterranee e superficiali, destinate o da destinare al consumo umano.

L'intervallo di applicazione è variabile in funzione delle condizioni sperimentali, in quanto le caratteristiche del rivelatore utilizzato, la capacità di carico della colonna cromatografica, la forza elutropica dell'eluente, le modalità di eluizione (isocratica o a gradiente), la natura chimica del catione (conduttività elettrica) e la quantità di campione iniettata influenzano le sensibilità del metodo ed i limiti di rivelabilità raggiungibili.

Ad esempio, iniettando 100 µL di campione ed utilizzando un rivelatore conduttometrico con un fondo scala di 10 µS/cm si può raggiungere un limite di rivelabilità prossimo a 0,1 mg/L per magnesio, potassio e sodio e a 0,5 mg/L per calcio e litio.

2. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla separazione cromatografica dei cationi sopra elencati mediante colonne a scambio cationico. I singoli analiti vengono eluiti in tempi successivi e determinati da un rivelatore conduttometrico previa soppressione chimica o elettrochimica della conducibilità elettrica dell'eluente.

Dall'integrazione delle aree dei singoli picchi cromatografici si ricavano le concentrazioni dei cationi sopra elencati mediante confronto con curve di calibrazione ottenute iniettando, nelle medesime condizioni sperimentali adottate per i campioni, soluzioni a concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitica.

3. Interferenze e cause d'errore

Possono interferire cationi eluiti dalla colonna cromatografica con tempi di ritenzione simili a quelli degli analiti e in grado di produrre una risposta apprezzabile dal rivelatore impiegato.

Elevate concentrazioni di un singolo catione possono alterare la risoluzione, la ritenzione e la forma dei picchi cromatografici degli analiti eluiti successivamente nel corso dell'analisi cromatografica.

La diluizione del campione e/o la modifica delle condizioni cromatografiche consentono normalmente di rimuovere queste cause di errore.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Per il prelievo dei campioni utilizzare bottiglie di materiale plastico o vetro, avendo cura di eliminare lo spazio di testa al di sopra del campione. Quest'accortezza consente di minimizzare la possibile alterazione di campioni contenenti specie instabili o reattive (ad esempio Fe²⁺, H₂S e HS⁻) o caratterizzate da elevato potere incrostante

5. Apparecchiatura

5.1. Normale attrezzatura di laboratorio

Tutta la vetreria ed i contenitori, ad esclusione di quelli monouso, dovranno essere preventivamente trattati allo scopo di rimuovere eventuali tracce dell'analita e dei possibili interferenti. Al fine di evitare operazioni di pulizia che possono risultare non completamente efficienti, si sconsiglia l'uso di attrezzatura precedentemente impiegata per il trattamento e la conservazione di matrici particolarmente complesse (acque reflue, fanghi, suoli, alimenti, ecc.).

Il materiale utilizzato per la prima volta deve essere preventivamente sgrassato con tensioattivo esente da fosfati, abbondantemente risciacquato con acqua di rubinetto, risciacquato con acqua (6.1.1.) e infine con acqua (6.1.2.).

Il materiale già utilizzato, per l'analisi di questi analiti, deve essere risciacquato con acqua (6.1.1.) e infine con acqua (6.1.2.).

5.2. Cromatografo ionico

Il sistema cromatografico è costituito dai seguenti componenti principali:

5.2.1. Sistema di pompaggio

Deve essere provvisto di un dispositivo per lo smorzamento delle pulsazioni (dumper) e di un eventuale sistema di degasaggio dell'eluente.

5.2.2. Sistema di introduzione del campione

Costituito da una valvola di iniezione e da un loop a volume fisso.

5.2.3. Precolonna

Riempita con fase stazionaria dello stesso tipo di quello presente nella colonna cromatografica (5.2.4.). Il suo impiego consente di salvaguardare la colonna cromatografica (5.2.4.) da possibili adsorbimenti irreversibili di sostanze contenute nel campione.

5.2.4. Colonna cromatografica

La colonna deve essere impaccata con una resina a scambio cationico. La colonna deve garantire la separazione di tutti gli analiti con una risoluzione R non inferiore a 1,3 calcolata applicando la seguente formula ai dati ottenuti iniettando una miscela contenente 1 mg/L di ciascun analita:

$$R = \frac{(t_{r2} - t_{r1})}{(W_2 + W_1)}$$

nella quale:

t_r^1 = tempo di ritenzione del primo picco (in min);
 t_r^2 = tempo di ritenzione del secondo picco (in min);

Versione on-line su sito www.iss.it

w^1 = larghezza a metà altezza del primo picco (in min);
 w^2 = larghezza a metà altezza del secondo picco (in min).

5.2.5. Dispositivo per la soppressione della conducibilità elettrica dell'eluente.

Si consiglia l'impiego di un soppressore chimico o elettrolitico in quanto garantisce prestazioni analitiche migliori.

5.2.6. Rivelatore conduttometrico.

Utilizzare un rivelatore di adeguata sensibilità e, nel caso di analisi di routine, privilegiare modelli con cella facilmente smontabile e rimontabile per le normali operazioni di manutenzione come la pulizia in bagno ad ultrasuoni.

5.2.7. Sistema di elaborazione dei dati.

Negli attuali strumenti, è in adozione un sistema centralizzato per la gestione strumentale, l'acquisizione, l'analisi ed archiviazione dati.

6. Reagenti

Tutti i reagenti dovranno essere di tipo "puro" per analisi.

6.1. Acqua

Per il risciacquo preliminare della vetreria potrà essere usata acqua ottenuta dalla deionizzazione o dalla distillazione di quella potabile.

Per la preparazione dei reagenti e delle soluzioni di riferimento, nonché per il risciacquo finale della vetreria dovrà essere usata acqua ultrapura esente da tracce di analiti e di interferenti.

6.2. Soluzione eluente

La scelta dell'eluente dipende dalle caratteristiche della colonna cromatografica (5.2.4.), dal numero degli analiti in esame, dalla loro concentrazione relativa, dalla presenza di eventuali interferenti e, in generale, dalle prestazioni cromatografiche desiderate.

A titolo esemplificativo, si consiglia l'impiego di una soluzione eluente costituita da acido metansolfonico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 20 mM nel caso in cui venga utilizzata una colonna cromatografica contenente una resina a scambio cationico pellicolare stirene-divinilbenzene a bassa capacità di carico e non siano stati riscontrati i problemi descritti in (3.).

6.3. Soluzioni rigeneranti

Scegliere la soluzione rigenerante più appropriata in funzione delle caratteristiche del soppressore utilizzato.

6.4. Soluzioni primarie di riferimento contenenti ciascuna 1,00 g/L di uno dei cationi in esame

Possono essere:

- prodotti reperibili in commercio da usare tal quale o previa diluizione;
- ottenute pesando i seguenti prodotti di elevata purezza: litio nitrato (LiNO_3) 2,4838 g, potassio cloruro (KCl) 0,4767 g e sodio cloruro (NaCl) 0,6355 g, essiccati in stufa a 105°C per due ore; calcio carbonato (CaCO_3) 0,6243 g e magnesio ossido (MgO) 0,4145 g, essiccati in muffola a 180°C per due

Versione on-line su sito www.iss.it

ore.

Solubilizzare i sali di litio, potassio e sodio con acqua (6.1.2.), il sale di calcio e l'ossido di magnesio con la minima quantità di HNO₃ 1:1; diluire ogni singola soluzione al volume finale di 250 mL.

Le soluzioni devono essere conservate in recipienti di materiale plastico. Verificare periodicamente la loro stabilità.

6.5. Soluzioni secondarie di riferimento contenenti ciascuna uno dei cationi in esame

In relazione alle concentrazioni dei cationi in esame nel campione da analizzare può essere necessario preparare soluzioni secondarie diluendo opportunamente con acqua (6.1.2.) una o più soluzioni primarie di riferimento (6.4.).

7. Procedura di misura

7.1. Operazioni preliminari

Attivare l'apparecchiatura e predisporla al funzionamento seguendo anche le indicazioni fornite dai relativi manuali. In particolare impostare le condizioni cromatografiche prescelte, scegliere un fondo scala compatibile con la concentrazione dei cationi da determinare e lasciare che lo strumento raggiunga l'equilibrio. Azzerare la risposta del rivelatore quando il suo segnale non presenta fluttuazioni significative (assenza di "picchi fantasma" e di deriva).

7.2. Identificazione dei picchi cromatografici

Iniettare soluzioni contenenti i singoli cationi ricercati, preparate diluendo opportunamente le soluzioni primarie di riferimento (6.4.), e registrare i relativi tempi di ritenzione.

7.3. Calibrazione

Preparare le curve di calibrazione all'inizio di ogni ciclo analitico utilizzando soluzioni di lavoro in numero sufficiente a garantire una corretta interpolazione delle concentrazioni misurate. Date le caratteristiche dinamiche della tecnica strumentale utilizzata si rende necessario verificare, ad intervalli regolari, la validità delle curve di calibrazione costruite inizialmente.

Per la preparazione delle soluzioni di lavoro contenenti i cationi in esame, diluire opportunamente le soluzioni primarie (6.4.) e/o quelle secondarie (6.5.). Si consiglia il prelievo di volumi di soluzione compresi tra 100 e 1000 μ L.

Iniettare le soluzioni di lavoro ed integrare i picchi cromatografici. Per ogni analita, costruire una curva di calibrazione ponendo in ordinata le aree dei picchi ed in ascissa le corrispondenti concentrazioni espresse in mg/L.

7.4. Determinazione

Analizzare tutti i campioni nelle stesse condizioni sperimentali utilizzate durante la preparazione della curva di calibrazione. Qualora si renda necessario, filtrare il campione con membrane da 0,45 μ m. Ripetere l'esame di ogni soluzione a concentrazione incognita almeno due volte. Identificare i picchi cromatografici confrontando i loro tempi di ritenzione con quelli registrati applicando la procedura descritta in (7.2.).

Se una o più risposte del campione cadono al di fuori dell'intervallo individuato dalle curve di calibrazione, diluire la soluzione in esame prima dell'analisi strumentale. Quando è richiesta una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori commessi durante la preparazione, è

Versione on-line su sito www.iss.it

opportuno ripetere sia la calibrazione che la successiva analisi del campione (tal quale o diluito opportunamente) dopo aver modificato le condizioni di lavoro.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

8.1. Calcolo della concentrazione

Dal valore delle aree dei picchi cromatografici calcolare le concentrazioni delle specie identificate nel campione utilizzando le corrispondenti curve di calibrazione. Mediare i valori delle repliche. Nel caso in cui il campione sia stato diluito, moltiplicare il risultato per il fattore di diluizione.

8.2. Espressione dei risultati

Esprimere le concentrazioni degli analiti nel campione utilizzando unità di misura in accordo con la normativa vigente.

9. Prestazioni del metodo

Le prestazioni del metodo proposto (accuratezza, precisione e limite di rilevabilità) saranno stabilite al termine di prove di intercalibrazione.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Ed. Washington, D.C.: APHA Ed., 1996.