



ANPA

Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

I MACRODESCRITTORI DEL D.LGS. N.152/99

**RASSEGNA DEI METODI ANALITICI
E DI CAMPIONAMENTO**

RTI CTN_AIM 3/2000

ANPA

Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

Dipartimento Stato dell'Ambiente, Controlli e Sistemi Informativi

I MACRODESCRITTORI DEL D.LGS. N.152/99

**RASSEGNA DEI METODI ANALITICI
E DI CAMPIONAMENTO**

Susanna Cavalieri, Vittoria Giacomelli, Marco Mazzoni

Responsabile di progetto ANPA

Claudio Fabiani

CTN_AIM

Centro Tematico Nazionale
Acque Interne e Marino Costiere

Responsabile CTN_AIM

Marco Mazzoni

Informazioni legali

L'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente o le persone che agiscono per conto dell'Agenzia stessa non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

Informazioni aggiuntive sull'argomento sono disponibili nel sito Internet www.sinanet.anpa.it

Supervisione editoriale a cura di:
Marco Mazzoni

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Stampato in Italia

Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

Dipartimento Stato dell'Ambiente, Controlli e Sistemi Informativi

Via Vitaliano Brancati, 48
00144 Roma

Centro Tematico Nazionale – Acque Interne e Marino Costiere

c/o ARPAT (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Toscana)

Via Porpora, 22
50144 Firenze

Sommario

Il presente lavoro è una rassegna delle pubblicazioni relative ai metodi di analisi e di campionamento delle acque, con particolare riferimento ai parametri macrodescrittori del D.Lgs. N. 152/99

Summary

This paper is a review of the publications about water analytical and sampling methods, focusing on macrodescriptor parameters as defined in the D.Lgs. N. 152/99.

INDICE

<u>1</u>	<u>INTRODUZIONE</u>	1
<u>2</u>	<u>ELENCO DEI METODI DI ANALISI</u>	2
2.1	<u>METODI ISO</u>	2
2.2	<u>METODI UNI</u>	3
2.3	<u>METODI PUBBLICATI DA UNICHIM</u>	7
2.4	<u>RAPPORTI ISTISAN</u>	16
<u>3</u>	<u>SCHEDE DEI MACRODESCRITTORI</u>	16
3.1	<u>SCHEDA N.1: RICHIESTA BIOCHIMICA DI OSSIGENO BOD₅</u>	18
3.2	<u>SCHEDA N.2: RICHIESTA CHIMICA DI OSSIGENO (COD)</u>	21
3.3	<u>SCHEDA N. 3: AMMONIO (NH₄⁺)</u>	24
3.4	<u>SCHEDA N. 4. NITRATI (NO₃⁻)</u>	29
3.5	<u>SCHEDA N. 5: FOSFORO TOTALE (P)</u>	32
3.6	<u>SCHEDA N.6: OSSIGENO DISCIOLTO (DO)</u>	35
3.7	<u>SCHEDA N.7:ESCHERICHIA COLI</u>	38
3.8	<u>SCHEDA N.8:CONDUCTIBILITA'</u>	40
3.9	<u>SCHEDA N. 9: CLOROFILLA-A</u>	41
3.10	<u>SCHEDA N.10: MANGANESE (MN)</u>	42
3.11	<u>SCHEDA N.11:CLORURI (CL⁻)</u>	46
3.12	<u>SCHEDA N.12: INDICE BIOTICO ESTESO (IBE)</u>	50
<u>4</u>	<u>METODI DI ANALISI PER CROMATOGRAFIA IONICA</u>	50
4.1	<u>NOTIZIARIO DEI METODI ANALITICI, FEBBRAIO 2000 IRSA-CNR</u>	50
4.2	<u>CAPITOLO 4110, STANDARD METHODS (VENTESIMA PUBBLICAZIONE)</u>	51
<u>5</u>	<u>METODI DI CAMPIONAMENTO</u>	52
5.1	<u>CAPITOLO 1030, QUADERNI 100(IRSA-CNR)</u>	52
5.2	<u>MANUALE UNICHIM N.157/1997</u>	54
5.3	<u>CAPITOLO 1060, STANDARD METHODS (VENTESIMA EDIZIONE 1998)</u>	54
5.4	<u>NORMA UNI EN 25667-1</u>	55
<u>6</u>	<u>ALLEGATO: PRECISIONE ED ACCURATEZZA</u>	55
6.1	<u>VALORE MEDIO</u>	55
6.2	<u>DEVIATIONE STANDARD E COEFFICIENTE DI VARIAZIONE</u>	56

1 INTRODUZIONE

Nell'allegato 5 del D.Lgs. 152/99 al punto "Metodi di campionamento ed analisi" viene specificato che le metodiche di campionamento e di analisi dovranno essere aggiornate da ANPA (Agenzia Nazionale per la Protezione Ambientale). Ciò non è da riferirsi solo esclusivamente ai parametri di cui, secondo l'allegato 5, devono essere rispettati i limiti di emissione, e quindi al tipo di campionamento che deve essere effettuato per un particolare scarico, ma in generale a qualsiasi parametro del D.Lgs. 152/99.

E' inoltre importante notare che le modifiche al D.Lgs. 152/99 effettuate con l'emanazione del nuovo D.Lgs. 258/2000, precisano il punto di cui sopra all'allegato 5 evidenziando che i metodi di campionamento ed analisi saranno *"Aggiornati con apposito decreto ministeriale su proposta dell'ANPA"*.

A tale scopo diventa necessario avere un aggiornamento sullo stato delle conoscenze metodologiche dei parametri chimico fisici e biologici, mettendo in evidenza le metodiche "Ufficiali" esistenti.

Per quanto riguarda le acque, le uniche metodiche ufficiali, cioè previste per legge, sono quelle pubblicate dall'IRSA-CNR (Istituto di Ricerca sulle Acque - Consiglio Nazionale delle Ricerche): in particolare tali metodiche assunsero carattere di ufficialità per il controllo ed il campionamento delle acque di scarico al momento dell'emanazione della Legge Merli (319/76) in cui, alla fine delle tabelle A e C, si ritrova chiaramente scritto di impiegarle nella determinazione dei parametri e nel campionamento.

Oltre che la legge 319/76, anche il D.Lgs. 25 gennaio 1992 n. 130 (qualità delle acque dolci idonee alla vita dei pesci) stabiliva di attenersi alla metodiche di analisi e campionamento pubblicate da IRSA-CNR, che erano inoltre menzionate nella Delibera del 4 Febbraio 1977 facente capo alla legge Merli; tutte queste sono normative ormai abrogate dal D.Lgs. 152/99, e in quest'ultimo non ci sono riferimenti espliciti a pubblicazioni, ma talvolta solo indicazioni di tecniche analitiche da usare o di modalità di campionamento (in particolare, queste indicazioni sono nelle tabelle dell'allegato 2 del decreto, per le acque a specifica destinazione).

Ecco quindi che in questo contesto possono essere considerate ufficiali, quelle metodiche di analisi e campionamento universalmente adottate, quali quelle contenute nei manuali UNICHIM (associazione per l'unificazione nel settore dell'industria chimica, federata UNI), in STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER (pubblicato da American Public Health Association, American Water Works Association e Water Environment Federation) e nei RAPPORTI ISTISAN (dell'Istituto Superiore della Sanità), oppure, i metodi pubblicati secondo le norme degli enti normatori quali UNI (nazionale) ISO (internazionale), EN o CEN (europei).

In questo lavoro sono stati presi in esame i parametri, riportati in Tabella 3-1; che servono, ai sensi del D.Lgs. 152/99, per definire lo stato ecologico (SECA) per i

corsi d'acqua, alcuni dei parametri che servono per definire lo stato ecologico dei laghi (SEL) e lo stato ambientale delle acque sotterranee (SAAS).

La scelta di trattare più specificamente tali parametri, è dovuta al fatto che SECA, SEL e SAAS sono indici che prima dell'entrata in vigore del D.Lgs. 152/99 non erano mai stati presi in considerazione dalle altre normative, in quanto queste, non avevano l'obiettivo di qualità dell'acqua, ma ponevano solo limiti di emissione; quindi questi indici costituiscono i punti nuovi su cui focalizzare l'attenzione per l'applicazione del D.Lgs. 152/99 e successive modifiche.

Qui di seguito sono state riportate le tabelle (da Tabella 2-1a Tabella 2-10), che riassumono, il più possibile, l'elenco delle metodiche analitiche in materia di acque esistenti, pubblicate e più usate, e successivamente sono state riportate le "Schede dei macrodescrittori" dove le varie metodiche di IRSA-CNR, UNICHIM e STANDARD METHODS sono state indicate in maniera più dettagliata indicandone oltre al principio alcune caratteristiche.

Nelle varie schede dei macrodescrittori sono stati messi in risalto i riferimenti legislativi in cui sono presenti cenni al tipo di tecniche analitiche che dovrebbero essere usate.

Per quanto riguarda le modalità di campionamento, nelle schede dei parametri sono state date delle indicazioni soprattutto sulla conservazione dei campioni sempre secondo le pubblicazioni IRSA-CNR UNICHIM e STANDARD METHODS. In particolare il campionamento è stato trattato a parte nel Capitolo 0.

2 ELENCO DEI METODI DI ANALISI

Sono state riportate in queste tabelle tutti i riferimenti delle pubblicazioni di metodi di analisi per le acque.

2.1 METODI ISO¹

Tabella 2-1

Numero norma ISO	Parametro	Metodo
ISO 5663:1984	Determination of Kjeldahl nitrogen	Method after mineralization with selenium
ISO 5664:1984 Water quality	Determination of ammonium	Distillation and titration method

¹ (WWW.ISO.CH/CATE/D11756.HTML)

Numero norma ISO	Parametro	Metodo
ISO 5813:1983 Water quality	Determination of dissolved oxygen	Iodometric method
ISO 5814:1990 Water quality	Determination of dissolved oxygen	Electrochemical probe method
ISO 5815:1989 Water quality	Determination of biochemical oxygen demand after 5 days (BOD 5)	Dilution and seeding method
ISO 5920:1983 Chlorofluorinated hydrocarbons	Determination of water content	Gravimetric method
ISO 5961:1994 Water quality	Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry	
ISO 6058:1984 Water quality	Determination of calcium content	EDTA titrimetric method
ISO 6059:1984 Water quality	Determination of the sum of calcium and magnesium	EDTA titrimetric method
ISO 6060:1989 Water quality	Determination of the chemical oxygen demand	
ISO 7150/1:1984 Water quality	Determination of ammonium	Part 1: Manual spectrometric method"

2.2 METODI UNI²

Tabella 2-2

Numero norma UNI	Parametro	Metodo
UNI 10499 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dell'alluminio.	Metodo spettrometrico al violetto di pirocatecolo.

² WWW.UNI.COM/PRODOTTI/PRODOTTI/RACCOLTESELEZIONI/HOME.HTML

Numero norma UNI	Parametro	Metodo
UNI 10500 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Misurazione della temperatura.	
UNI 10501 31/01/96 Acque destinate al consumo umano..	Misurazione del pH.	Metodo potenziometrico
UNI 10502 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dei cloruri.	Titolazione argentometrica con indicatore.
UNI 10503 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione della silice.	Metodo colorimetrico al blu di molibdeno.
UNI 10504 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del calcio.	Metodo titrimetrico all'EDTA.
UNI 10505 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione della durezza totale.	Metodo titrimetrico all'EDTA.
UNI 10506 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del residuo fisso a 180 °C..	Metodo gravimetrico
UNI 10507 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dell'anidride carbonica libera..	Metodo acidimetrico
UNI 10508 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dei nitriti.	Metodo spettrometrico alla solfanilammide ed alla naftaetilendiammina.
UNI 10509 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dei fluoruri.	Metodo potenziometrico diretto mediante elettrodo ionoselettivo.
UNI 10510 31/01/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del ferro.	Metodo spettrometrico alla 1,10-fenantrolina.

Numero norma UNI	Parametro	Metodo
UNI 10511-1 31/01/96 Qualita' dell'acqua.	Determinazione dei tensioattivi non ionici. (4-	Metodo per titolazione bifasica con Tetrakis fluorofenil) borato sodico (TAS).
UNI 10511-2 31/01/96 Qualita' dell'acqua.	Determinazione dei tensioattivi non ionici.	Metodo spettrometrico al potassio picrato (PPAS).
UNI 10539 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.		Guida generale per le analisi mediante spettrometria di assorbimento atomico.
UNI 10540 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del calcio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con aspirazione diretta in fiamma.
UNI 10541 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del magnesio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con aspirazione diretta in fiamma.
UNI 10542 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del potassio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con aspirazione diretta in fiamma.
UNI 10543 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del sodio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con aspirazione diretta in fiamma.
UNI 10544 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dello zinco.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con aspirazione diretta in fiamma.
UNI 10545 31/03/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dell'alluminio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10546 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dell'argento.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.

Numero norma UNI	Parametro	Metodo
UNI 10547 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del bario.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10548 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del berillio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10549 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del cobalto.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite
UNI 10550 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del ferro.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10551 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del manganese.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10552 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del nichel.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10553 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del piombo.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10554 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del rame.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10555 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del vanadio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con fornello di grafite.
UNI 10556 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione dell'antimonio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con formazione di idruri.

Numero norma UNI	Parametro	Metodo
UNI 10557 30/11/96 Acque destinate al consumo umano.	Determinazione del selenio.	Metodo spettrometrico per assorbimento atomico con formazione di idruri.

2.3 METODI PUBBLICATI DA UNICHIM³

Per questi metodi, va messo in evidenza che successivamente alla pubblicazione dell'UNICHIM, tali metodiche di analisi sono state riprese dagli enti normatori, UNI, EN, ISO. Per tal ragione alcuni metodi UNICHIM originari hanno poi assunto l'appropriato riferimento dell'ente normatore, che è stato riportato (quando esistente) nella terza colonna delle seguenti tabelle.

La tabella Tabella 2-3 si riferisce a metodi spettrometrici di assorbimento atomico tratti dalla pubblicazione N. 167/1994 "Acque destinate al consumo umano Metodi spettrometrici di assorbimento atomico". Sono raccolti nel manuale 22 metodi analitici di assorbimento atomico, adatti alle determinazioni dei metalli elencati nel DPR 236/88, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano. Le tecniche analitiche riguardano, a seconda dei casi, aspirazione diretta in fiamma, fornetto di grafite, formazione di idruri, vapori freddi. La maggior parte dei metodi sono stati recepiti come norma nazionale UNI con la denominazione riportata a lato.

Tabella 2-3: Metodi spettrometrici di assorbimento atomico

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo normatore Ente
M.U. 900	Guida generale per analisi mediante assorbimento atomico	UNI UNICHIM 10539
M.U. 901	Determinazione del calcio	EN ISO 7980
M.U. 902	Determinazione del magnesio	EN ISO 7980
M.U. 903	Determinazione del potassio	UNI-UNICHIM 10542
M.U. 904	Determinazione del sodio	UNI-UNICHIM 10543
M.U. 905	Determinazione dello zinco	UNI-UNICHIM 10544
M.U. 906	Determinazione dell'alluminio	EN ISO 12020
M.U. 907	Determinazione dell'argento	UNI-UNICHIM 10546
M.U. 908	Determinazione del bario	UNI-UNICHIM 10547

³ WWW.UNICHIM.IT

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo normatore	Ente
M.U. 909	Determinazione del berillio	UNI-UNICHIM 10548	
M.U. 910	Determinazione del cadmio	UNI EN ISO 5961	
M.U. 911	Determinazione del cobalto	UNI-UNICHIM 10549	
M.U. 912	Determinazione del cromo	UNI EN 1233	
M.U. 913	Determinazione del ferro	UNI-UNICHIM 10550	
M.U. 914	Determinazione del manganese	UNI-UNICHIM 10551	
M.U. 915	Determinazione del nichel	UNI-UNICHIM 10552	
M.U. 916	Determinazione del piombo	UNI-UNICHIM 10553	
M.U. 917	Determinazione del rame	UNI-UNICHIM 10554	
M.U. 918	Determinazione del vanadio	UNI-UNICHIM 10555	
M.U. 919	Determinazione dell'antimonio	UNI-UNICHIM 10556	
M.U. 920	Determinazione dell'arsenico	UNI EN ISO 11969	
M.U. 921	Determinazione del selenio	UNI-UNICHIM 10557	
M.U. 922	Determinazione del mercurio	UNI EN 1483	

La tabella Tabella 2-4 si riferisce ai metodi microbiologici tratti dalla pubblicazione N. 168/1994 Parte I “Acque destinate al consumo umano. Metodi microbiologici”. Il manuale raccoglie i metodi di valutazione della qualità microbiologica dell'acqua destinata al consumo umano, per gli aspetti relativi ai parametri specifici indicati dal DPR 236/88.

Tabella 2-4: Metodi microbiologici (parte I)

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo normatore	ente
M.U. 1006	Guida generale per determinazioni microbiologiche	UNI-UNICHIM 10674	
M.U. 952/1	Ricerca e determinazione dei coliformi totali Metodo Membrana Filtrante (MF)		
M.U. 952/2	Ricerca e determinazione dei coliformi totali Metodo Most Probable Number (MPN)	UNI-UNICHIM 10675	
M.U. 953/1	Ricerca e determinazione dei coliformi fecali Metodo Membrana Filtrante (MF)		

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
M.U. 953/2	Ricerca e determinazione dei coliformi fecali Metodo Most Probable Number (MPN)	UNI-UNICHIM 10676
M.U. 954/1	Ricerca e determinazione degli streptococchi fecali Metodo Membrana Filtrante (MF)	
M.U.954/2	Ricerca e determinazione degli streptococchi fecali Metodo Most Probable Number (MPN)	UNI-UNICHIM 10677
M.U. 955	Ricerca e determinazione di spore di clostridi solfito-riduttori	UNI EN 26461 p.1 e 2
M.U. 956	Determinazione della carica batterica totale Computo delle colonie su Agar	EN ISO 6222
M.U. 957	Ricerca e determinazione degli stafilococchi patogeni	UNI-UNICHIM 10678
M.U. 958	Ricerca e determinazione di <i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	
M.U. 959	Enterobatteri patogeni: ricerca delle Salmonelle	
M.U. 960	Enterobatteri patogeni: ricerca delle Shigelle	UNI-UNICHIM 10679
M.U. 1007	Glossario per determinazioni microbiologiche	

La tabella Tabella 2-5 si riferisce a metodi microbiologici tratti dalla pubblicazione N. 168/1995 Parte II “Acque destinate al consumo umano. Metodi microbiologici”. Il manuale raccoglie i metodi di valutazione della qualità microbiologica dell'acqua destinata al consumo umano, per gli aspetti relativi ai parametri specifici indicati dal DPR 236/88.

Tabella 2-5: Metodi microbiologici(parte II)

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
M.U. 961/1	Ricerca dei miceti: lieviti e funghi filamentosi Determinazione del genere	
M.U. 961/2	Ricerca dei miceti: lieviti e funghi filamentosi Determinazione della specie	
M.U. 962/1	Ricerca dei protozoi. Metodo colturale su terreno liquido	
M.U. 962/2	Ricerca dei protozoi <i>Giardia lamblia</i> e	

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
	<i>Cryptosporidium parvum</i>	
M.U. 963	Ricerca e determinazione delle alghe	
M.U. 964	Ricerca e determinazione degli elminti	
M.U. 1034	Ricerca e determinazione dei batteriofagi anti- <i>Escherichia coli</i>	
M.U. 1035	Ricerca e determinazione degli Attinomiceti	
M.U. 1036	Ricerca e determinazione degli <i>Enterovirus</i>	
M.U. 1037	Ricerca e determinazione di <i>Legionella pneumophila</i>	
M.U. 1038	Ricerca di ferrobatteri e solfobatteri filamentosi	
M.U. 1039	Ricerca e determinazione di <i>Aeromonas</i> spp	
M.U. 1041	Ricerca della clorofilla <i>a</i>	

La tabella Tabella 2-6 si riferisce a metodi microbiologici tratti dalla pubblicazione N. 168/1998 Parte III “Acque destinate al consumo umano. Metodi microbiologici”. Questa terza parte del manuale completa la serie dei metodi di prova microbiologici relativi alle indagini attualmente effettuate nelle acque destinate al consumo umano.

Tabella 2-6: Metodi microbiologici(parte III)

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
M.U. 1155/1	Ricerca e determinazione di <i>Yersinia Enterocolitica</i> - Metodo colturale tradizionale	
M.U. 1155/2	Ricerca e determinazione di <i>Yersinia Enterocolitica</i> - Metodo colturale rapido	
M.U. 1156	Ricerca di <i>Leptospira</i> spp - Proposta di metodo sperimentale	
M.U. 1157	Determinazione dei pigmenti algali accessori- Metodo cromatografico HPLC	
M.U. 1185	Metodo rapido per la ricerca e la enumerazione di <i>Escherichia Coli</i>	
M.U. 1201	Ricerca e determinazione di <i>Vibrio Cholerae</i>	
M.U. 1248	Valutazione del carbonio organico assimilabile (AOC). Proposta di metodo sperimentale	

La tabella Tabella 2-7 si riferisce a metodi chimici e fisici tratti dalla pubblicazione N. 169/1994 Parte I “Acque destinate al consumo umano. Metodi chimici e fisici”. Il manuale comprende una serie di metodiche di tipo fisico e chimico, basate su tecniche analitiche di tipo tradizionale, "non-strumentale". La maggior parte dei metodi sono stati recepiti come norma nazionale da UNI con la denominazione riportata a lato.

Tabella 2-7: Metodi chimici e fisici (parte I)

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
M.U. 923	Determinazione del sapore	UNI EN 1622
M.U. 924	Determinazione dell'alluminio- Metodo spettrometrico al violetto di pirocatecolo	UNI-UNICHIM 10499
M.U. 925	Determinazione dell'intensità del colore- Confronto visivo con soluzioni Pt/Co	UNI EN ISO 7887
M.U. 926	Determinazione della torbidità- Metodo nefelometrico alla formazina	UNI EN ISO 7027
M.U. 927	Determinazione dell'odore	UNI EN 1622
M.U. 928	Misura della temperatura	UNI-UNICHIM 10500
M.U. 929	Misura del pH- Metodo potenziometrico	UNI-UNICHIM 10501
M.U. 930	Determinazione della conducibilità elettrica specifica- Metodo conduttimetrico	UNI EN 27888
M.U. 931	Determinazione dei cloruri- Titolazione argentometrica con indicatore	UNI-UNICHIM 10502
M.U. 933	Determinazione della silice- Metodo colorimetrico al blu di molibdeno	UNI-UNICHIM 10503
M.U. 934	Determinazione del calcio- Metodo titrimetrico all'EDTA	UNI-UNICHIM 10504
M.U. 935	Determinazione della durezza totale- Metodo titrimetrico all'EDTA	UNI-UNICHIM 10505
M.U. 936	Determinazione del residuo fisso a 180°C- Metodo gravimetrico	UNI-UNICHIM 10506
M.U. 938	Determinazione dell'anidride carbonica libera- Metodo acidimetrico	UNI-UNICHIM 10507
M.U. 939	Determinazione dei nitriti: azoto nitroso- Metodo spettrometrico alla solfanilammide e alla	UNI EN 26777

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
	naftilendiammina	
M.U. 943	Determinazione dell'ossidabilità al permanganato- Metodo titrimetrico	UNI EN ISO 8467
M.U. 948	Determinazione dei fluoruri- Metodo potenziometrico diretto mediante elettrodo ionoselettivo	UNI-UNICHIM 10509
M.U. 950	Determinazione del ferro- Metodo spettrometrico alla 1,10-fenantrolina	UNI-UNICHIM 10510
M.U. 951	Determinazione dei solidi indisciolti- Metodo gravimetrico	UNI EN 872

La tabella Tabella 2-8 si riferisce a metodi chimici e fisici tratti dalla pubblicazione N. 169/1995 Parte II “Acque destinate al consumo umano. Metodi chimici e fisici”. Il manuale comprende una serie di metodiche di tipo fisico e chimico, basate su tecniche analitiche di tipo tradizionale, "non-strumentale". Alcuni dei metodi sono superati dalle corrispondenti norme UNI EN o EN ISO a fianco elencate.

Tabella 2-8: Metodi chimici e fisici (parte II)

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
M.U. 932	Determinazione dei solfati - Metodo turbidimetrico	
M.U. 937	Determinazione dell'ossigeno disciolto- Metodo elettrochimico a sonda	UNI EN 25814
M.U. 940	Determinazione dei nitrati - Azotonitrico- Metodo spettrometrico diretto all'UV	
M.U. 941	Determinazione dell'azoto ammoniacale- Metodo spettrometrico al salicilato	
M.U. 942	Determinazione di azoto totale Kjeldahl- Metodo dopo mineralizzazione con selenio	UNI EN 25663
M.U. 944	Determinazione del contenuto di carbonio organico totale (TOC)	UNI EN 1484
M.U. 945	Determinazione dei solfuri solubili - Metodo potenziometrico diretto mediante elettrodo ionoselettivo	
M.U. 946/1	Determinazione dei tensioattivi - Tensioattivi anionici - Metodo spettrometrico al blu di metilene	UNI EN 903

Metodo UNICHIM	Dettaglio metodi:	Metodo ente normatore
M.U. 946/2	Determinazione dei tensioattivi - Tensioattivi non ionici - Metodo spettrometrico al potassio picrato	
M.U. 947	Determinazione del fosforo totale - Metodo spettrometrico al blu di molibdeno	UNI EN ISO 1189
M.U. 949	Determinazione del cloro libero e cloro totale- Metodo colorimetrico alla N,N-dietil-p-fenilendiammina	EN ISO 7393 p. 1,2,3
M.U. 981/1	Determinazione dei cianuri totali- Metodo spettrometrico con piridina e acido barbiturico	
M.U. 981/2	Determinazione dei cianuri facilmente liberabili - Metodo spettrometrico con piridina e acido barbiturico	
M.U. 981/3	Determinazione del cloruro di cianogeno- Metodo spettrometrico con piridina e acido barbiturico	
M.U. 982	Determinazione del boro- Metodo spettrometrico con azometina-H	
M.U. 1061	Determinazione di idrocarburi policiclici aromatici - Metodo mediante cromatografia HPLC	
M.U. 1071	Determinazione dell'alcalinità - Alcalinità carbonatica - Metodo acidimetrico	UNI EN ISO 9963-2

Tabella 2-9: Altri metodi

Metodo UNICHIM	Parametri e metodi	Metodo ente normatore
M.U. 8-75	Determinazione degli oli minerali per spettrofotometria I.R.	
M.U. 17-75	Determinazione delle sostanze oleose (Metodo gravimetrico previa estrazione)	
M.U. 25-76	Determinazione di oli minerali (idrocarburi) - (Metodo gravimetrico previa estrazione e percolazione su adsorbente)	
M.U. 52-79	Determinazione del mercurio totale (Metodo spettrometrico ad assorbimento atomico a vapori freddi dopo mineralizzazione per irraggiamento UV)	
M.U. 53-80	Determinazione del mercurio totale (Metodo	

Metodo UNICHIM	Parametri e metodi	Metodo ente normatore
	spettrometrico ad assorbimento atomico a vapori freddi dopo mineralizzazione per via umida)	
M.U. 63-81	Determinazione dei fluoruri - (Metodo potenziometrico diretto mediante elettrodo ionoselettivo)	
M.U. 64-89	Determinazione dei solfuri - (Metodo potenziometrico diretto mediante elettrodo ionoselettivo ad S ²⁻)	
M.U. 65-89	Determinazione dell'azoto ammoniacale (Metodo potenziometrico diretto mediante elettrodo combinato specifico per NH ₃)	
M.U. 71-86	Determinazione dei nitrati (Metodo potenziometrico con elettrodo specifico)	
M.U. 72-88	Determinazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nelle acque reflue	
M.U. 73-89	Determinazione del cloro residuo totale con metodo potenziometrico mediante elettrodo a iodio/ioduro	
M.U. 75-89	Determinazione del cloro attivo libero e totale (Metodo per titolazione)	
M.U. 77-91	Determinazione del biossido di cloro e dei cloriti (Metodo Colorimetrico al CPR)	UNI/UNICHIM 9995
M.U. 80-91	Potenziale di ossido riduzione o potenziale redox	UNI/UNICHIM 10370
M.U. 849-89	Metodo di analisi di residui di atrazina e di molinate	
M.U. 876-91	Determinazione degli anioni, fluoruri, cloruri, bromuri, nitrati, nitriti, solfati ed <i>o</i> -fosfati nelle acque usando la cromatografia ionica	
M.U. 980/1-93	Determinazione tensioattivi non ionici Metodo di titolazione bifasica con Tetrakis (4-fluorofenil) borato sodico (TAS)	UNI/UNICHIM 10511/1
M.U. 980/2-93	Determinazione tensioattivi non ionici Metodo spettrometrico al potassio picrato (PPAS)	UNI/UNICHIM 10511/2
M.U. 987-96	Qualità dell'acqua: determinazione dei cloriti Metodo voltammetrico	
M.U. 1068-96	Qualità dell'acqua:determinazione degli effetti tossici, teratogeni e di ritardo di sviluppo indotti sull'embrione di <i>Xenopus laevis</i> da sostanze	

Metodo UNICHIM	Parametri e metodi	Metodo ente normatore
	chimiche solubili in acqua	
M.U. 1109	Qualità dell'acqua: determinazione di idrocarburi alogenati volatili a uno e/o due atomi di carbonio Metodo gascromatografico mediante iniezione diretta in colonna	UNI-UNICHIM 10773
M.U. 1110	Qualità dell'acqua: determinazione di idrocarburi alogenati ed aromatici molto volatili Metodo gascromatografico mediante spazio di testa dinamico (tecnica di estrazione gassosa ed intrappolamento)	UNI-UNICHIM 10833
M.U. 1150-96	Qualità dell'acqua: determinazione dei cloriti e clorati mediante cromatografia ionica Metodo per acqua a basso livello di contaminazione	
M.U. 1152-96	Qualità dell'acqua: determinazione di antimonio, argento, molibdeno, tallio, uranio presenti in soluzione. Metodo mediante spettrometria di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente	
M.U. 1210-97	Qualità dell'acqua - Determinazione di idrocarburi volatili (VOC) e idrocarburi volatili alogenati (VOX) - Metodo per microestrazione su fase solida (SPME) e gascromatografia capillare.	
M.U. 1211-98	Qualità dell'acqua - Determinazione di erbicidi azotati (triazinici) - Metodo per microestrazione su fase solida (SPME) e gascromatografia capillare	
M.U. 1212-97	Qualità dell'acqua - Determinazione di ferro, manganese, nichel, rame, zinco, piombo, cadmio e cobalto - Metodo mediante spettrometria di emissione al plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES), dopo preconcentrazione su resina chelante.	
M.U. 1367-99	Qualità dell'acqua: determinazione di glicoli: etilenico, dietilenico, propilenico, dipropilenico e trietilenico - Metodo gascromatografico	

2.4 RAPPORTI ISTISAN⁴

Tabella 2-10

Titolo	N. rapporto ISTISAN	Descrizione
Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano. Volume 2. Parte 1. Metodi chimici	00/14 Pt. 1	Il manuale raccoglie i metodi analitici di riferimento per la determinazione dei parametri chimici e microbiologici inseriti nel “controllo occasionale C ₄ ” dell’Allegato I del DPR 236/88. La presente raccolta di metodi, si aggiunge alla precedente (Rapporti ISTISAN 97/8) concernente i parametri elencati nei controlli C ₁ , C ₂ e C ₃ .
Metodi analitici per le acque destinate al consumo umano. Volume 2. Parte 2. Metodi microbiologici.	00/14 Pt. 2	Il manuale raccoglie i metodi analitici di riferimento per la determinazione dei parametri chimici e microbiologici inseriti nel “controllo occasionale C ₄ ” dell’Allegato I del DPR 236/88. La presente raccolta di metodi, si aggiunge alla precedente (Rapporti ISTISAN 97/8) concernente i parametri elencati nei controlli C ₁ , C ₂ e C ₃ .

3 SCHEDE DEI MACRODESCRITTORI

Tabella 3-1: Parametri scelti per le relative schede

<p>1)Richieste biochimica di ossigeno (BOD₅) 2) Richiesta chimica di ossigeno (COD), 3) Ammonio (NH₄⁺), 4) Nitrati (NO₃⁻), 5) Fosforo totale (P), 6) Ossigeno disciolto (DO), 7) Escherichia coli, 8) Conducibilità elettrica, 9) Clorofilla a, 10) Manganese (Mn), 11) Cloruri (Cl⁻), 12) Indice biotico esteso (IBE).</p> <ul style="list-style-type: none">• Per acque sotterranee: (3), (4), (8), (10), (11).• Per laghi: (5), (9).• Per corsi d’acqua: (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (12)

⁴ WWW.ISS.IT

Tabella 3-2: Pubblicazioni delle metodiche analitiche confrontate nelle schede dei parametri e pubblicazioni IBE

Ente	Titolo	N°(edizione)/anno
UNICHIM	Acque destinate al consumo umano Metodi chimici fisici (parte I)	169/1994
UNICHIM	Acque destinate al consumo umano Metodi chimici fisici (parte II)	169/1995
UNICHIM	Acque destinate al consumo umano Metodi microbiologici (parte II)	168/1995
UNICHIM	Acque destinate al consumo umano Metodi microbiologici (parte III)	168/1998
APHA, AWWA, WEF	Standard Methods for the examination of water and wastewater.	Ventesima edizione/1998
IRSA-CNR	Metodi analitici per le acque	Quaderni 100
Trent Biotic Index, Woodiwiss, 1964. Extended Biotic Index, Woodiwiss, 1978, adattato per un'applicazione standardizzata ai corsi di acqua italiani (Ghetti e Bonazzi, 1981; Ghetti, 1986;1995)		

Tabella 3-3: Riferimenti legislativi usati:

<p>D.Lgs 152/99 (con D.Lgs 258/2000): recante disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della Direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della Direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole; DPR 236/88: attuazione della direttiva CEE numero 80/778 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, ai sensi dell'art. 15 della legge 16 aprile 1987; Direttiva CEE n. 83 del 03/11/1998: concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano; D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche Agricole: approvazione dei metodi ufficiali di analisi delle acque per uso agricolo e zootecnico; Legge n. 319/1976: norme per la tutela delle acque dall'inquinamento; D.Lgs n. 130 del 25/01/1992: attuazione della direttiva CEE sulla qualità delle acque dolci che richiedono protezione o miglioramento per essere idonee alla vita dei pesci; DPR n. 515 del 3 Luglio 1982: attuazione della direttiva CEE n. 74/440 concernente la qualità delle acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile.</p>

Le schede di ciascun parametro sono state costruite adottando il seguente criterio:

- Riferimenti legislativi - indicazione del numero della normativa e del punto preciso in cui sono descritte le tecniche analitiche di riferimento nella normativa (riferimento); descrizione della tecnica di riferimento e delle sue caratteristiche di

prestazione così come esposta nel riferimento legislativo, cioè con gli stessi termini (*metodo indicato*).

- Pubblicazione IRSA-CNR, UNICHIM, STANDARD METHODS – indicazioni del principio delle varie metodiche (*principio del metodo*); indicazione del range di misura, del limite di rilevabilità, del tipo di acqua a cui applicare il metodo, o comunque indicazione di caratteristiche del metodo che ne identificano le condizioni per poterlo applicare (come ad esempio il pH, la lunghezza d’onda di misura e altro) (*campo di applicazione*); indicazione della precisione ed accuratezza del metodo tramite dati di deviazione standard (S), di coefficiente di variazione percentuale (CV), di deviazione standard relativa percentuale (CV), e quindi di ripetibilità e di riproducibilità (*accuratezza e precisione*); descrizione della conservazione del campione ed indicazioni sul campionamento con eventuali riferimenti bibliografici in proposito (*campionamento e conservazione del campione*) – Queste descrizioni ed indicazioni sono state riportate in maniera fedele ai testi consultati delle bibliografie sui metodi.

3.1 SCHEDA N.1: RICHIESTA BIOCHIMICA DI OSSIGENO BOD₅

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
1)D.Lgs 152/99 Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82	1)Determinazione dell’ossigeno disciolto prima e dopo incubazione di 5 giorni(20±1°C) al buio. Aggiunta di inibitore di nitrificazione (preferibilmente Alliltiourea) Limite di rilevabilità 2 mg/l Precisione ±1,5, accuratezza ±2
2)D.Lgs 152/99 Tabella 1/B allegato 2 Qualità delle acque idonee alla vita dei pesci salmonidi e ciprinidi (ex D.Lgs n. 130 del 25/01/1992)	Volumetria (metodo di Winkler) Elettrometria Respirometria
3)D.Lgs 152/99 Tabella 1 allegato 5 nota 2	Come punto 1), non filtrare e non decantare il campione
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche agricole	Metodo per incubazione di 5 giorni
Legge 319/76 Tabella A	Si parla di determinazione di BOD secondo metodiche IRSA

Irsa-Cnr_

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza del metodo
<p><u>5100</u></p> <p><u>METODOA-(diretto)</u></p> <p>Determinazione dell'ossigeno disciolto nel campione da analizzare prima e dopo incubazione, al buio ed alla temperatura di 20°C, di cinque giorni.</p> <p>Non viene aggiunto alcun inibitore della nitrificazione.</p>	<p>Applicabile ad acque naturali e di scarico poco inquinate aventi $BOD_5 < 5 \text{ mg/l}$; $6.5 < pH < 8.3$.</p> <p>Non ci sono indicazioni di precisione ed accuratezza.</p>
<p><u>5100</u></p> <p><u>METODO B1-(per diluizione, senza inoculo)</u></p> <p>Il campione è opportunamente diluito (poi come metodo A). La differenza tra le due determinazioni deve essere molto placata per il fattore di diluizione.</p>	<p>Applicabile ad acque naturali o di scarico aventi $BOD_5 > 5 \text{ mg/l}$; $6.5 < pH < 8.3$.</p> <p>La precisione del metodo è valutata impiegando una soluzione a concentrazione nota di glucosio e acido glutammico.</p> <ul style="list-style-type: none"> • $S = \pm 30 \text{ mg/l}$ per circa 200 mg/l • $S = \pm 10 \text{ mg/l}$ per circa 200 mg/l, se l'analisi viene ripetuta nello stesso laboratorio
<p><u>5100</u></p> <p><u>METODO B2- (per diluizione con inoculo)</u></p> <p>Il campione è opportunamente diluito ed inoculato (poi come metodo B).</p>	<p>Applicabile ad acque sterili o che contengono sostanze inibenti l'attività batterica, o che richiedono particolari inoculi.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza come metodo B1.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: <u>capitolo 1030 "Metodi di campionamento"</u>. Determinazione da effettuarsi il prima possibile, refrigerazione a 3-4 °C.</p>	

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza del metodo
<p><u>5210B</u></p> <p>Incubazione del campione per 5 giorni a specifica temperatura e misura dell'ossigeno disciolto prima e dopo il periodo di incubazione.</p> <p>La misura dell'ossigeno disciolto iniziale viene fatta immediatamente dopo la diluizione del campione</p> <p>Inibitore della nitrificazione (se necessario):2-cloro-6-(triclorometil)piridina=TCMP</p>	<p>Il campo di misura(working range) è uguale alla differenza tra l'ossigeno disciolto iniziale massimo (da 7 a 8 mg/l) ed il minimo ossigeno disciolto residuo di 1 mg/l, moltiplicato per il fattore di diluizione.</p> <p>6.5<pH<7.5</p> <p>Limite di rilevabilità: 2 mg/l.</p> <p>La precisione valutata tramite soluzioni costituite da una miscela di glucosio e acido glutammico 1:1 per una concentrazione totale nel range da 3.3 a 231 mg/l ed analizzate da più laboratori.</p> <p>S= ± 30 mg/l</p> <p>Valore medio =198 mg/l per 300 mg/l.</p>
<p><u>5210 C</u></p> <p>Consiste nel mantenere l'incubazione per un periodo che dipende dalla qualità del refluo, del fiume...</p> <p>L'ossigeno disciolto è misurato inizialmente e via via a intermittenza durante il test.</p>	<p>Applicabile ai fiumi, ai reflui. Secondo delle differenziazioni nel metodo.</p> <p>La precisione viene valutata tramite soluzioni costituite da una miscela di glucosio e acido glutammico.</p> <p>Da prove effettuate nello stesso laboratorio:</p> <ul style="list-style-type: none"> • valore medio=151 mg/l, CV = 3.5% • valore medio=10 mg/l, CV= 5.8 % • valore medio=12.4 mg/l, CV= 4.4%
<p><u>5210 D (metodo respirometrico)</u></p> <p>Diretta misura dell'ossigeno consumato dai microrganismi in ambiente chiuso arricchito di ossigeno.</p>	<p>Il range di misura ed il limite di rilevabilità sono stabiliti dai limiti di ogni strumento.</p> <p>Test effettuati dallo stesso laboratorio su standard composti da miscele di glucosio ed acido glutammico o simili miscele di composti organici, danno deviazioni standard espresse come CV del :</p> <ul style="list-style-type: none"> • 5% per campioni aventi un consumo totale di ossigeno da 50 a 100 mg/l • 3% per campioni più concentrati.

Campionamento e conservazione del campione: campione istantaneo-se l'analisi non comincia entro due ore dal campionamento conservare il campione sotto 4°C, in nessun caso non analizzare il campione dopo 24 ore-campione composito-nell'arco di 24 ore a \o sotto 4°C; riportare i campione a 20°C±3 prima di effettuare la misura.

3.2 SCHEDA N.2: RICHIESTA CHIMICA DI OSSIGENO (COD)

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
1)D.Lgs 152/99 Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82	1)Metodo al bicromato di potassio (ebollizione due ore). Limite di rilevabilità 15 mg/l. Precisione 20%, accuratezza 20%
2)D.Lgs 152/99 Tabella 1 allegato 5 nota 3	La misura deve essere effettuata con il metodo al bicromato di potassio su campione omogeneizzato non filtrato e non decantato.
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche agricole	Metodo per ossidazione con bicromato. Interferenza dei cloruri coperta con solfato di mercurio.
Legge 319/76 Tabella A e C	Determinazione con bicromato di potassio per due ore di riflusso.

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>5110</u> Ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche mediante una soluzione di dicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento come catalizzatore	Applicabile ad acque naturali e di scarico (urbane ed industriali) aventi una concentrazione di cloruri ≤ 1000 mg/l. Per COD >50 mg/l, vanno usate soluzione di dicromato 0.25N e con cloruri > 1000 mg/l vanno

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p>dell'ossidazione. L'eccesso di dicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferro(II)</p> <p>Metodiche modificate per i casi in cui COD/cloruri < 0.1 per concentrazione di cloruri > 1000 mg/l <u>A(7.3.1)</u> e <u>B(7.3.2)(Baumann)</u></p> <p>Catalizzatore solfato di argento.</p> <p>Interferenza cloruri coperta con solfato di mercurio</p>	<p>usate le metodi modificate descritte ogni qualvolta il rapporto in peso COD/cloruri < 0.1.</p> <p>Per COD < 50 mg/l: vanno usate soluzione di dicromato 0.025N.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza valutati:</p> <ul style="list-style-type: none"> per campioni contenenti idrogenoftalato di potassio a concentrazioni note comprese tra 160 e 200 mg/l e cloruri a concentrazioni comprese tra 100 e 1000 mg/l: valori di deviazione standard relativi (CV) inferiori all'11%. <p>per soluzioni di idrogenoftalato di potassio pari a concentrazioni di COD 100-200 mg/l ed in presenza di concentrazioni di cloruri 2000-20000 mg/l, su cui viene applicato il metodo (7.3.2): precisione entro il 15%, accuratezza entro il 12%</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: <u>capitolo 1030 "Metodi di campionamento"</u> Preservare il campione per acidificazione fino a pH 1-2 con acido solforico concentrato.</p>	

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>5220B 4a e 4b(a riflusso aperto)</u> Il campione è tenuto a riflusso in una soluzione di acido forte con un eccesso noto di potassio dicromato; dopo il rimanente dicromato è determinato con ferro ammonio solfato per derivare il dicromato consumato calcolato in termini di ossigeno equivalente. Catalizzatore solfato di argento. Interferenza cloruri coperta con solfato di mercurio</p>	<p>Applicabile per un ampio range di inquinamento:</p> <ul style="list-style-type: none"> • COD > 50 mg/l con <u>5220B 4a</u> • 5 < COD < 50 mg/l con <u>5220B 4b</u> <p>Dati di precisione ed accuratezza per:</p> <ul style="list-style-type: none"> • COD di 200 mg/l in assenza di cloruri, S=±13 e CV=6.5% • COD di 160 mg/l e 100 mg/l di cloruri, S=±14 mg/l e CV=10.8%. <p>Tutto ciò valutato per campioni contenenti potassio idrogenoftalato e NaCl testati da più laboratori.</p>
<p><u>5220C (a riflusso chiuso per titolazione)</u> Principio del metodo come 5220B. Senza solfato di argento</p>	<p>Applicabile per valori di COD compresi tra 40 e 400 mg/l.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza per:</p> <ul style="list-style-type: none"> • un valore medio di COD di 195 mg/l in assenza di cloruro, S=±11 mg/l e CV=5.6%; • un valore medio di COD di 208 mg/l e 100 mg/l di cloruri, S=±10 mg/l e CV=4.8%. <p>Tutto ciò valutato per 60 campioni contenenti potassio idrogenoftalato e NaCl testati da più laboratori.</p>
<p><u>5220D (a riflusso chiuso, determinazione colorimetrica).</u> Il principio è sempre lo stesso e cioè viene valutato l'eccesso di dicromato. Entrambe le specie di cromo (III e VI) assorbono nella regione visibile dello spettro.</p>	<p>Questo metodo può essere applicato quando non vi sono altri elementi che possono interferire assorbendo la luce, altrimenti può essere applicato il metodo <u>5220C</u>. Il dicromato assorbe a 400 nm e lo ione cromo a 600 nm.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza per:</p> <p>un valore medio di COD di 193 mg/l in assenza di cloruro, S=±17 mg/l e CV=8.7 %;</p> <p>un valore medio di COD di 212 mg/l e 100 mg/l di cloruri, S=±20 mg/l e CV=9.6%.</p> <p>Tutto ciò valutato per 48 campioni contenenti potassio idrogenoftalato e NaCl testati da più laboratori.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: preservare il campione per acidificazione con acido solforico concentrato fino a pH ≤ 2</p>	

3.3 SCHEDA N. 3: AMMONIO (NH₄⁺)

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
1)D.Lgs 152/99 Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82	Spettrofotometria di assorbimento molecolare Limite di rilevabilità 0.01 mg/l di NH ₄ per classe A1, 0.1 mg/l per classe A2 e A3 Precisione ±0.03 per A1, ±10% per A2 e A3; accuratezza ±0.03 per A1 e ±20% per A2 e A3
2)D.Lgs 152/99 Tabella 1/B allegato 2. Qualità delle acque idonee alla vita dei pesci salmonidi e ciprinidi (D.Lgs n. 130 del 25/01/1992)	Spettrofotometria di assorbimento molecolare (metodo al blu di indofenolo, oppure metodo di Nessler).
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche agricole	Determinazione colorimetrica al blu di indofenolo
Allegato 3-Parametri per i quali vengono specificate le caratteristiche di prestazione del metodo	Termini definiti nella norma ISO 5725
D.P.R. 236/88. Allegato 3-Metodi analitici di riferimento	N-ammoniacale: spettrofotometria di assorbimento molecolare. Determinazione volumetrica previa distillazione.

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>4010</u> <u>Metodo A (spettrofotometrico al fenoloipoclorito).</u>	Applicabile alle acque naturali, dolci, salmastre o marine, alle acque potabili ed agli scarichi industriali e domestici.

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p>L'ammoniaca per reazione con fenolo ed ipoclorito forma indofenolo, il quale in ambiente alcalino ed in presenza di nitroprussiato sodico che agisce da catalizzatore, assume una colorazione blu.</p>	<p>Il range di misura è $0.05 < \text{NH}_4^+ < 1 \text{ mg/l}$, $> 1 \text{ mg/l}$ previa diluizione.</p> <p>Lunghezza d'onda 635 nm.</p> <p>Precisione entro il 7%</p> <p>Accuratezza entro 10-15%</p> <p>Precisione ed accuratezza migliori (3%) per acque poco inquinate.</p>
<p><u>4010</u></p> <p><u>Metodo B</u></p> <p>Potenzimetrico con elettrodo a membrana a diffusione gassosa per la determinazione di ammoniaca in campioni di acqua previamente alcalinizzata (determinante per la misura è una variazione di pH).</p>	<p>Applicabile alle acque naturali, dolci, salmastre e di mare, alle acque potabili e con opportuni accorgimenti alle acque di scarico industriali e domestiche. La determinazione può anche essere effettuata in soluzioni colorate e torbide.</p> <p>Il range di misura è $0.5 < \text{N-NH}_3 < 1000 \text{ mg/l}$</p> <p>La riproducibilità è dell'ordine di $\pm 4\%$</p> <p>L'accuratezza varia tra il 3 ed il 7% nell'intervallo di concentrazione 1-100 mg/l di N-NH₃.</p>
<p><u>4010</u></p> <p><u>Metodo C</u></p> <p>Distillazione con soluzione tampone di fosfato per mantenere pH intorno a 7.4.</p> <p>L'ammoniaca raccolta nel distillato viene determinata per via colorimetrica con il reattivo di Nessler o per titolazione con una soluzione standard di un acido minerale forte.</p>	<p>Il metodo è applicabile nei seguenti range:</p> <ul style="list-style-type: none"> • $0.04 < \text{NH}_3 < 5 \text{ mg/l}$ su dosaggio colorimetrico; • $5 < \text{NH}_3 < 100 \text{ mg/l}$ su dosaggio per titolazione. <p>Dati di precisione ed accuratezza a seconda del tipo di dosaggio:</p> <ul style="list-style-type: none"> • colorimetrico, precisione $\pm 5\%$; • volumetrico, per $5 < \text{NH}_3 < 50 \text{ mg/l}$, $S = \pm 0.5 \text{ mg/l}$.
<p><u>4010</u></p> <p><u>Metodo D</u></p> <p>Nessler diretto cioè trattamento dell'acqua con una soluzione alcalina di iodio-mercurato di potassio per formare il complesso colorato</p>	<p>$0.4 < \text{NH}_3 < 5 \text{ mg/l}$</p> <p>Il reattivo di Nessler consente di svelare 2 mg/l di ammoniaca in 50 ml di soluzione.</p> <p>Bassa riproducibilità per valori $< 6 \text{ mg/l}$.</p>

Campionamento e conservazione del campione: capitolo 1030 “Metodi di campionamento”

Metodo A-conservare il campione a 4°C, acidificare con acido solforico concentrato mantenendo a pH<2 se l'analisi viene eseguita dopo 24 ore, limitare l'impiego di cloruro mercurio come conservante perché mercurio interferisce.

Metodo B- Metodo C-se il campione è stato stabilizzato in ambiente acido neutralizzarlo prima della determinazione-Metodo D_(NOTA)

NOTA: Tra i quattro metodi cambia la quantità in ml di acido aggiunto per conservare il campione per più di 24 ore. Campionamento e conservazione per Metodo C e D sono identiche

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>M.U. N. 941</u> <u>(spettrofotometrico al salicilato)</u></p> <p>Lo ione ammonio contenuto nel campione viene fatto reagire con salicilato ed ipoclorito in presenza di nitroprussiato. Viene misurata l'intensità del colore blu del complesso formatosi.</p>	<p>Applicabile per le acque destinate al consumo umano potabili o da potabilizzare sia di superficie che sotterranee</p> <p>Limite di rilevabilità pari a 0.005 mg/l di NH_4^+ per 40 ml di acqua.</p> <p>pH di misura deve essere 12.6 ± 0.1</p> <p>Non adatto per campioni eccessivamente colorati e/o con salinità elevate, per i quali UNICHIM rimanda al metodo dell'ISO 5664</p> <p>Per concentrazioni di NH_4^+ pari a 0.3 mg/l si hanno i seguenti scarti tipo relativi:</p> <ul style="list-style-type: none">• riproducibilità $\pm 2\% < S < \pm 5\%$• ripetibilità $S = \pm 1\%$
<p>Campionamento e conservazione del campione: <u>manuale UNICHIM N. 157 (1988)</u></p> <p>conservazione del campione per mezzo di acido solforico fino a pH<2 e a 5°C.</p>	

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4500 C</u></p> <p>Titolazione con una soluzione di acido solforico 0.02N.</p>	<p>Il metodo per titolazione può essere usato soltanto su campioni che hanno subito la distillazione con il metodo <u>4500 B</u>.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza:</p> <ul style="list-style-type: none"> • per un campione contenente 200 mg/l di N-NH₃, 10 mg/l di Cl⁻, 1.0 mg/l di NO₃⁻ ecc...La deviazione standard relativa per i 21 laboratori partecipanti fu 69%. • per un campione contenente 800 mg/l di N-NH₃, 200 mg/l di Cl⁻ ecc... La deviazione standard relativa per i 20 laboratori partecipanti fu 28,6%.
<p><u>4500 D</u></p> <p><u>(con elettrodo selettivo per lo ione ammonio)</u></p> <p>Una membrana idrofoba gas permeabile separa il campione da una soluzione di cloruro di ammonio interna all'elettrodo; è necessaria la predistillazione.</p>	<p>Il metodo è applicabile per la misura di 0.03 < N-NH₃ < 1400 mg/l nelle acque potabili e superficiali e nei reflui domestici ed industriali.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza per campioni con concentrazione di N-NH₃ pari a:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 mg/l S=±0.038 • 0.77 mg/l S=±0.017 • 0.19 mg/l S=±0.007 • 0.13 mg/l S=±0.003 <p>tutto ciò per campioni testati in un singolo laboratorio</p>
<p><u>4500 E</u></p> <p><u>(con elettrodo selettivo per lo ione ammonio)</u></p> <p>Addizionando una soluzione nota. Lo standard è una soluzione di cloruro di ammonio.</p>	<p>Quando esiste una correlazione lineare tra concentrazione e risposta, l'aggiunta di una specie nota è conveniente perché permette di non eseguire la calibrazione.</p> <p>Per campioni con concentrazioni di N-NH₃ pari a 10.2 < N-NH₃ < 34.7 mg/l con venti esempi (istanze), la deviazione standard media era 1.32 mg/l</p>

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4500 F</u> (spettrofotometrico al fenato).</p> <p>Un composto dall'intenso colore blu, indofenolo, è formato da una reazione tra ammonio, ipoclorito e fenolo catalizzata per mezzo di sodio-nitroprussiato.</p>	<p>Lunghezza d'onda di 640 nm con cella di 1 cm</p> <p>Per soluzioni di ammoniosolfato aventi valori di N-NH₃ pari a:</p> <p>0.1 mg/l, CV medio=4,8%_{NOTA}</p> <p>0.3 mg/l, CV medio=0.83%_{NOTA}</p> <p>0.5 mg/l, CV medio=0.84%_(NOTA)</p> <p>Tutto ciò per campioni testati in più laboratori</p> <p>NOTA:CV medio=deviazione standard relativa media, cioè media di 6 valori diversi di deviazione standard relativa per la particolare concentrazione di N-NH₃</p>
<p><u>4500 G (automatico al fenato)</u></p> <p>Principio del metodo come 4500 F</p>	<p>Applicabile alle acque potabili, superficiali e saline, a reflui domestici ed industriali in un range di 0.02 < N-NH₃ < 2 mg/l quando la misura fotometrica è eseguita a 630-660 nm.</p> <p>Per concentrazioni di N-NH₃ pari a 1.41,0.77,0.59 e 0.43 mg/l:</p> <p>S=±0.005 mg/l</p> <p>Tutto ciò per un singolo laboratorio.</p>
<p><u>4500 H (ad iniezione a flusso FIA 4130)</u></p> <p>E' basato sulla formazione dell'indofenolo blu secondo la reazione di "Berthelot". L'area del picco che si ottiene è proporzionale alla concentrazione di ammonio del campione originale.</p>	<p>L'assorbanza del picco risultante è misurata a 630 nm.</p> <p>Per matrici di acque di rifiuto, da un singolo laboratorio, sono state ritrovate deviazioni standard relative percentuali(CV) di 0.5%</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: se l'analisi avviene nell'arco delle 24 ore raffreddare a 4°C, se avviene dopo più tempo preservare il campione a 4°C e a pH <2 acidificando, oppure conservare a -20°C senza acidificare. Neutralizzare il campione prima della determinazione</p>	

3.4 SCHEDA N. 4. NITRATI (NO₃-)

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
1)D.Lgs 152/99 Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82	Spettrofotometria di assorbimento molecolare Limite di rilevabilità 2 mg/l NO ₃ Precisione ±10%; accuratezza ±20%
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche agricole	Determinazione con acido solforico e derivato dell'acido benzoico (salicilato di Na)
Direttiva CEE n. 83 del 03/11/1998. Allegato 3-Parametri per i quali vengono specificate le caratteristiche di prestazione del metodo	Termini definiti nella norma ISO 5725
D.P.R. 236/88. Allegato 3-Metodi analitici di riferimento	Spettrofotometria di assorbimento molecolare. Metodo con elettrodi specifici.

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>4020</u> <u>Metodo A (colorimetrico)</u> Reazione tra nitrati e salicilato di sodio in soluzione acida per acido solforico; misura spettrofotometrica a 420 nm Per interferenza di: <ul style="list-style-type: none"> • cloruri per concentrazioni > 400 mg/l uso del solfato d'argento; • ferro per concentrazioni >5 mg/l uso dell'ossido di zinco; 	Applicabile alle acque superficiali, sotterranee e potabili, agli scarichi domestici ed industriali per concentrazioni: 0.5<N-NO ₃ <5 mg/l.

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<ul style="list-style-type: none"> nitriti per concentrazioni > 2 mg/l uso del solfato di ammonio 	<p>Campioni di acqua potabile hanno dato recuperi 100%, di acqua superficiale di 80%-90%.</p> <p>Deviazione standard percentuale < 5%.</p>
<p><u>Metodo A2 (colorimetrico alla solfon-ammide e a-naftiletilendiammina).</u></p> <p>Riduzione del nitrato quantitativa a nitrito per mezzo di una colonna di cadmio metallico ramato ad un pH iniziale di 5.5. Successivamente misura spettrofotometrica a 543 nm (diazotazione e copulazione).</p>	<p>Applicabile alle acque naturali, dolci, salmastre o marine, e alle acque potabili. Applicabile agli scarichi dopo eliminazione delle interferenze che non vi sono per gli altri tipi di acque..</p> <p>Range di misura:</p> <p>0.002<N-NO₃<0.02 mg/l usando vaschette con un cammino ottico pari a 10 cm,</p> <p>0.02<N-NO₃<0.2 mg/l usando vaschette di 1 cm</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza non sono attualmente disponibili.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: <u>metodo A-capitolo 1030 “Metodi di campionamento”-metodo A2-</u> se l’analisi avviene molto dopo il prelievo conservare i campioni a -20°C usando contenitori di polietilene o di polipropilene.</p>	

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>M.U. 940</u></p> <p>Spettrometria diretta all’UV</p>	<p>Il metodo è applicabile ad acque destinate al consumo umano, ed alle acque destinate a tale scopo dopo opportuno trattamento, purchè il loro contenuto di sostanze organiche sia basso (anche se il contenuto è basso devono essere fatta attenzione perché lo ione nitrato assorbe a 220 nm zona in cui assorbono anche le sostanze organiche presenti in acqua).</p> <p>Limite di rilevabilità 0.1 mg/l NO₃</p> <p>Range 0.5<NO₃<50 mg/l</p> <p>Per concentrazioni di NO₃⁻ pari a 10 mg/l si hanno i seguenti scarti tipo relativi:</p> <ul style="list-style-type: none"> riproducibilità S=3,7% (su 4 laboratori) ripetibilità S=±6%
<p>Campionamento e conservazione del campione: preservare i campioni al riparo dalla luce ad una temperatura compresa tra 2 e 5 °C ed analizzare non oltre le 24 ore</p>	

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>4500 B</u> metodo di screening per spettrofotometria UV	Applicabile alle acque potabili, o comunque ad acque incontaminate a basso contenuto di materiale organico. Misura a 220 nm con eventuale correzione per via delle sostanze organiche.
<u>4500 D</u> Metodo con elettrodo per nitrati	Range di misura $0.14 < \text{N-NO}_3 < 1400 \text{ mg/l}$ Interferenza cloruri se $> 10 \text{ N-NO}_3$ Interferenza dei bicarbonato se $> 5 \text{ N-NO}_3$ Nel range di misura del metodo, la precisione è di $\pm 0.4 \text{ mV}$ che corrisponde al 2.5 % in concentrazione.
<u>4500 E (riduzione con cadmio).</u> Riduzione quantitativa a nitrito in presenza di cadmio; il nitrito è determinato per diazotazione con solfonammide e cupling con N-(1naphthyl)ethylendiammina per formare il complesso colorato misurato colorimetricamente.	Range di misura $0.01 < \text{N-NO}_3 < 1 \text{ mg/l}$ Il metodo è consigliato per livelli di nitrati sotto 0.1 mg/l. Per campioni di acque reflue di concentrazioni di 0.04, 0.24, 0.55 e 1.04 mg/l di $\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2$ analizzate in un singolo laboratorio le deviazioni standard corrispondenti sono: ± 0.005 , ± 0.004 , ± 0.005 e $\pm 1.05 \text{ mg/l}$ di $\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2$
<u>4500 F</u> Metodo automatico per riduzione con cadmio	Per nitrati e nitriti insieme o singolarmente da determinare nelle acque potabili, saline e nei reflui industriali e domestici nel range $0.5 < \text{N} < 10 \text{ mg/l}$ Per campioni di acque di concentrazioni di 100, 200, 800 e 2100 mg/l di N analizzate in un singolo laboratorio, le deviazioni standard corrispondenti sono: ± 0 , ± 40 , ± 50 e $\pm 50 \text{ mg/l}$ di N. Per campioni di acque naturali di 290, 350, 2310 mg/l di N analizzate da tre laboratori le deviazioni standard corrispondenti sono: 12, 92, 318 mg/l di N.

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4500 G</u></p> <p><u>(metodo automatico per riduzione con idrazina).</u></p> <p>Il principio è quello del metodo 4500 E solo che la riduzione avviene con idrazina.</p>	<p>Applicabile ad acque potabili, superficiali ed a reflui domestici ed industriali nella ricerca di nitrati e nitriti nel range $0.01 < N < 10$ mg/l.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza per acque:</p> <ul style="list-style-type: none"> • potabili con concentrazione 0.39 mg/l di N-NO₃, S=±0.02 • superficiali con concentrazione 1.15 mg/l di N-NO₃, S=±0.01 • reflui industriali con concentrazione 4.75 mg/l di N-NO₃, S=±0.02 <p>Tutto ciò per test eseguiti in un singolo laboratorio</p>
<p>Altri metodimetodi: <u>4500 I</u> (riduzione con cadmio per iniezione a flusso), <u>4110</u> (per mezzo di cromatografia) e <u>4140</u> (per mezzo di elettroforesi).</p>	
<p>Campionamento e conservazione del campione: a temperatura tra 2 e 4 °C i campioni si conservano senza bisogno di acidificare, per preservare per lungo tempo acidificare con 2 ml di acido solforico concentrato a 4°C</p>	

3.5 SCHEDA N. 5: FOSFORO TOTALE (P)

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
1)D.Lgs 152/99 Tabella 2 allegato 5	Spettrofotometria di assorbimento molecolare
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche agricole	
D.P.R. 236/88 Allegato 3-Metodi analitici di riferimento	Spettrofotometria di assorbimento molecolare (espresso come P ₂ O ₅)

Irsa-Cnr

Metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4090 (dosaggio del fosforo totale)</u></p> <p>Mineralizzazione acida con per solfato di potassio di tutto il fosforo (organico ed inorganico) a fosfato. Gli ioni ortofosfato vengono quindi fatti reagire con molibdato di ammonio e tartrato di antimonio e potassio, in ambiente acido, con la conseguente formazione di un eteropoliacido ridotto a sua volta con acido ascorbico a blu di molibdeno.</p>	<p>Applicabile a campioni di acque naturali, incluse le acque di mare, di scarichi industriali e urbani nell'intervallo di concentrazioni tra 0.06 e 0.6 mg/l di P, per un aliquota di 50 ml.</p> <p>Su campioni di acque naturali a concentrazioni comprese tra 20 e 100 mg/l i valori di deviazione standard percentuale sono stati intorno al 5%.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: <u>capitolo 1030 "Metodi di campionamento"</u>. Determinazione a breve tempo se la presenza è a livello di tracce. Conservare il campione a 4°C. Particolare trattamento delle bottiglie per il campionamento.</p>	

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>M.U. 947</u></p> <p><u>(spettrometrico al molibdato di ammonio come metodo IRSA-CNR.)</u></p> <p>Confrontando il colore del campione con quello ottenuto su una serie di soluzioni di riferimento si risale per il calcolo al contenuto di P₂O₅ nel campione in esame.</p>	<p>Il metodo è applicabile alle acque destinate al consumo umano e più in generale a tutte le acque superficiali e sotterranee destinate alla produzione di acqua potabile.</p> <p>Limite di rilevabilità è di 5 mg/l di P₂O₅.</p> <p>Ripetibilità: su campioni di acqua contenenti quantità di fosforo totale comprese tra 50 e 500 mg/l di P₂O₅, S (scarto tipo relativo) è circa ±5%.</p> <p>Riproducibilità: su un campione di acqua contenente una quantità di fosforo totale di circa 150 mg/l di P₂O₅, S è del ±23%.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: conservare al riparo dalla luce ad una temperatura compresa tra 2 e 5 °C, ed analizzare entro le 48 h dal prelievo.</p>	

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4500 A</u></p> <p>Due passaggi generali (a) conversione delle forme di fosforo a ortofosfato solubile, e (b) determinazione colorimetrica dell'ortofosfato disciolto.</p>	<p><u>4500 C</u> range di misura 1 a 20 mg/l di P, <u>4500 D ed E</u> range di misura 0.01 a 6 mg/l di P .</p> <p><u>4500 C</u> il limite di rilevabilità è 200 μg/l di P in una cella spettrofotometrica da 1 cm.</p> <p><u>4500 D</u> sensibilità maggiore, fino a 7 μg/l di P.</p>
<p><u>(a) Metodi di digestione</u> descritti in <u>4500 B</u> punti 3 (<u>con acido perclorico</u>), 4 (<u>acido solforico-acido nitrico</u>), 5 (<u>persolfato</u>) .</p> <p><u>(b)</u> Tre metodi descritti che dipendono dal range di misura: <u>4500 C</u> (<u>metodo all'acido vanadomolibdofosforico</u>), <u>4500 D</u> (<u>metodo al cloruro stannoso</u>), <u>4500 E</u> (<u>metodo all'acido ascorbico</u>).</p> <p>Da menzionare i metodi <u>4110</u> (cromatografia ionica) e <u>4140</u> (elettroforesi)</p>	<p><u>4500 E</u> range di misura è di 0.15-1.30 mg/l di P con cella spettrofotometrica da 1 cm.</p> <p>Sono riportati i dati di precisione ed accuratezza riguardanti il metodo più comunemente utilizzato o comunque più descritto anche da altre fonti, e cioè (a) persolfato e (b) acido vanadomolibdofosforico.</p> <p>Per quantità di fosforo totale rispettivamente è stato trovato:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 210 μg/l, deviazione standard relativa percentuale 55.8%; • 990 μg/l, deviazione standard relativa percentuale 23.9%; • 10230 μg/l, deviazione standard relativa percentuale 6.5% <p>Tutto ciò è da riferirsi a misure eseguite da più laboratori (circa 30 in ogni caso).</p> <p>Gli standard utilizzati hanno come componente organica di P l'acido adenilico</p>
<p><u>4500 F</u></p> <p><u>(automatico per mezzo di riduzione con acido ascorbico).</u></p> <p>Molibdato di ammonio e tartrato di antimonio e potassio con ortofosfato in mezzo acido formano un complesso che dopo riduzione con acido ascorbico dà il complesso blu misurabile per via fotometrica</p>	<p>Range di misura 0.001 a 10 mg/l di P quando le misure fotometriche sono fatte a 650, a 660 o 880 nm eseguite in celle da 15 mm o 50 mm (celle tubolari a flusso).</p> <p>Per 6 campioni analizzati in un singolo laboratorio, per un valore medio di 0.340 mg/l di PO_4^{3-} la deviazione standard media era 0.015 mg/l.</p>

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>4500 H</u> <i>(digestione con persolfato per le sostanze organiche e con acido solforico per i polifosfati).</i> Analisi del fosforo totale per iniezione a flusso (FIA).	Dieci iniezioni di 100 μ g/l di P di una soluzione standard danno una deviazione standard percentuale di 0.3%.
<u>4500 I</u> <i>(digestione UV/persolfato)</i> Analisi del fosforo totale per iniezione a flusso (FIA). Riscaldamento, radiazioni UV, e persolfato permettono la conversione a ortofosfati del fosforo organico; i polifosfati inorganici sono convertiti per digestione con acido solforico.	Dieci iniezioni di 10.0 mg/l di P di una soluzione standard di L trimetilfosfato danno una deviazione standard relativa percentuale di 0.8%

3.6 SCHEDA N.6: OSSIGENO DISCIOLTO (DO)

Riferimento	Metodo indicato
1)D.Lgs 152/99 Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82	Tasso di saturazione dell'ossigeno disciolto (%O ₂), limite di rivelabilità 5, precisione $\pm 10\%$ ed accuratezza $\pm 10\%$. Metodo di Winkler. Metodo elettrochimico (determinazione in situ).
2)D.Lgs 152/99 Tabella 1/B allegato 2 Qualità delle acque idonee alla vita dei pesci salmonidi e ciprinidi (ex D.Lgs n. 130 del 25/01/1992).	Determinazione ossigeno in mg/l Volumetria (metodo di Winkler) Elettrometria (elettrodi specifici).
3)D.Lgs 152/99 Tabella 1/C allegato 2 Qualità delle acque idonee alla vita dei molluschi.	Determinazione dell'ossigeno disciolto. Metodo di Winkler. Metodo elettrochimico.
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero	Determinazione iodometrica in ambiente alcalino

Riferimento	Metodo indicato
delle Politiche agricole	e con cloruro di manganese.
D.P.R. 236/88	Metodo di Winkler
Allegato 3-Metodi analitici di riferimento.	Metodo elettrochimico (determinazione preferibilmente in situ).

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4100</u></p> <p><u>Metodi A (determinazioni iodometriche).</u></p> <p>Ossidazione dell'idrossido di Mn(II) in soluzione alcalina da parte dell'ossigeno disciolto; per successiva acidificazione in presenza di ioduro, il Mn si riduce a Mn(II), liberando iodio in quantità equivalente all'ossigeno inizialmente presente nel campione. Lo iodio messo in libertà viene titolato con una soluzione concentrata nota di tiosolfato sodico in presenza di salda d'amido. Il metodo è presente nelle <u>varianti A1</u> impiegabile in presenza di nitriti, <u>A2</u> impiegabile in presenza di sostanze organiche ed <u>A3</u> da adottarsi in presenza di ioni ferrosi.</p>	<p>Il metodo, nelle sue varianti, è applicabile a campioni di acque di scarico, superficiali, potabili e di mare per valori di concentrazione di ossigeno disciolto superiori a 0.5 mg/l.</p> <p>Il metodo A1 deve essere impiegato quando sono presenti più di 0.1 mg/l di nitriti e meno di 0.1 mg/l di ferro(II).</p> <p>Il metodo A2 prevede rispetto al metodo A1 l'impiego di una soluzione alcalina di ioduro-sodio azide più concentrata.</p> <p>Il metodo A3 è una variante da usarsi in presenza di Fe(II) eliminando l'interferenza del ferro ferrico con l'aggiunta di KF.</p> <p>La precisione e l'accuratezza non possono essere stabilite poiché variano secondo i composti interferenti presenti e secondo la loro concentrazione.</p>
<p><u>Metodo B</u></p> <p><u>(determinazione amperometrica)</u></p> <p>L'ossigeno disciolto in soluzione, passa attraverso una membrana e si riduce al catodo polarizzato di una cella elettrolitica o di una cella galvanica. L'intensità del segnale di corrente è proporzionale all'attività dell'ossigeno.</p>	<p>Il metodo è applicabile a campioni di acque di scarico, superficiali, potabili e di mare per valori di concentrazione di ossigeno disciolto superiori a 0.5 mg/l.</p> <p>I dispositivi impiegati per la determinazione dell'ossigeno disciolto hanno, di norma, una precisione pari a ± 0.1 mg/l.</p> <p>Precisione ed accuratezza del dato analitico non possono essere stabilite, poiché condizionate da diversi fattori.</p>

Campionamento e conservazione del campione: metodi A - determinare ed annotare la temperatura al momento del prelievo, fissare sul posto l'ossigeno disciolto mediante l'aggiunta di solfato di manganese e iodurosodioazide, altrimenti conservare il campione al buio a 4°C ed effettuare l'analisi entro massimo 4 ore; metodo B - effettuare la determinazione sul posto, immergendo la cella di misura direttamente nel liquido da campionare.

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>M.U.937</u> (<u>elettrochimico a sonda</u>)</p> <p>Immersione nell'acqua da analizzare di una sonda costituita da una cella chiusa da una membrana selettiva e contenente l'elettrolita e due elettrodi metallici (capacità dell'ossigeno di diffondere attraverso la membrana). Valutare la linearità del metodo utilizzando dapprima la sonda ed immediatamente dopo il metodo iodometrico descritto nella <u>ISO 5813</u>.</p>	<p>A seconda del tipo di sonda utilizzata le misure possono essere espresse come percentuale di saturazione o come concentrazione di ossigeno disciolto in mg/l.</p> <p>Il metodo misura nell'acqua l'ossigeno corrispondente ad una saturazione dallo 0% al 100%</p> <p>Non sono disponibili i valori di ripetibilità e riproducibilità del metodo</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: l'ossigeno disciolto deve essere preferibilmente determinato direttamente in campo utilizzando una cella a flusso, altrimenti conservare ad una temperatura tra 2°C e 5°C. Effettuare la misura entro 6h dal prelievo.</p>	

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4500 B</u> (<u>iodometrico di Winkler</u>)r.</p>	<p>In base alle interferenze vengono adottate le modifiche a tale metodo.</p> <p>Si può arrivare a precisioni di $\pm 50 \text{ mg/l}$ con rivelazione del punto equivalente a vista; $\pm 5 \text{ mg/l}$ con rivelazione elettrometrica.</p>

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>4500 C</u> <i>(iodometrico con modifica azide)</i>	Da usare in presenza di nitriti (più di 50 <i>m</i> g/l di N) DO può essere determinato con S= 20 <i>m</i> g/l in acqua distillata, e 60 <i>m</i> g/l in scarichi. Con elevate interferenze, S= 100 <i>m</i> g/l.
<u>4500 D</u> <i>(iodometrico con modifica permanganato)</i>	Da usare solo in presenza di ioni ferro (II)
<u>4500 E</u> <i>(iodometrico con modifica flocculazione allume)</i>	Da usare in presenza di solidi sospesi che possono consumare iodio in soluzione acida, quindi tali solidi possono essere precipitati con allume.
<u>4500 F</u> <i>(iodometrico con modifica flocculazione acida solfato di rame).</i>	Da usare per i fanghi attivi che hanno alti rati di utilizzazione dell'ossigeno.
<u>4500 G</u> <i>(con elettrodo a membrana).</i>	Metodo comodo quando deve essere eseguita l'analisi del DO in situ. Per la maggior parte degli elettrodi a membrana commerciali possono essere ottenute accuratezze di ± 0.1 mg/l e precisioni di ± 0.05 mg/l di DO.
<p>Campionamento e conservazione del campione: per arrestare l'attività biologica la temperatura deve essere mantenuta uguale a quella di raccolta e talvolta per mantenere nell'arco di 4, 8 h deve essere aggiunto dell'acido solforico concentrato e soluzione di sodioazide.</p> <p>Il campione non deve mai rimanere in contatto con l'aria o essere agitato.</p> <p><u>Bibliografia per il campionamento</u> American Society for Testing and Materials Special Technical (pubblicazione N° 148-1); Geological Survey Water Supply (Paper N° 1454).</p>	

3.7 SCHEDA N.7:ESCHERICHIA COLI

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82 (non ci sono riferimenti a escherichia coli, ma solo a coliformi fecali in cui rientra anche escherichia coli)	Per coliformi fecali: metodo MPN (numero più probabile)(uso di tubi positivi di brodo lattosato); metodo MF (con filtrazione su membrana

Riferimento	Metodo indicato
	filtrante).
2)D.Lgs 152/99 Tabella 1/C allegato 2 Qualità delle acque idonee alla vita dei molluschi, (non ci sono riferimenti a escherichia coli, ma solo a coliformi fecali in cui rientra anche escherichia coli)	Per coliformi fecali: metodo di diluizione con fermentazione, sistema MPN.
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche agricole	
Direttiva CEE n. 83 del 03/11/1998 Allegato 3-Parametri per i quali vengono specificate le caratteristiche di prestazione del metodo	Per escherichia coli metodo ISO 9308-1
D.P.R. 236/88 Allegato 3-Metodi analitici di riferimento	Per coliformi fecali: metodo MPN (uso di tubi positivi di brodo lattosato); metodo MF (con filtrazione su membrana filtrante)

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>7030</u> <u>7010-A1</u> metodo dei tubi multipli; <u>7020-B</u> metodo delle membrane filtranti.	Diagnosi presuntiva , però largamente sufficiente unita ad altre indagini, per dare un quadro della qualità dell'acqua esaminata.

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>9211 D</u>	

3.8 SCHEDA N.8: CONDUCTIBILITA'

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
1) D.Lgs 152/99 Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82). Conducibilità	Elettrometria con precisione $\pm 5\%$ ed accuratezza $\pm 10\%$
D.M. 23 Marzo 2000 del Ministero delle Politiche agricole	
D.P.R. 236/88 Allegato 3-Metodi analitici di riferimento	Elettrometria

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>4020</u> Determinazione della costante della cella di misura L/A (riempita da una soluzione standard di KCl). Importante riferire la misura alla temperatura.	Il metodo è applicabile a campioni di acque superficiali e di scarico, potabili e di mare nell'intervallo previsto dallo strumento di misura Dati di precisione ed accuratezza: i risultati ottenuti non dovrebbero essere affetti da errore superiore all'1%.
Campionamento e conservazione del campione: il campione va conservato alla temperatura di prelievo 0 a 4°C. In quest'ultimo caso, prima dell'analisi, è necessario riportarlo alla temperatura originale o a quella prefissata di misura.	

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>M.U. 930</u> <u>Determinazione della conducibilità elettrica specifica (metodo conduttimetrico).</u> Questa determinazione viene eseguita utilizzando un'apposita apparecchiatura, previa conoscenza e verifica della costante di cella di misura utilizzata. Riferire il valore della misura sempre alla temperatura di 20°C.	Il metodo è applicabile a tutte le acque destinate al consumo umano e più in generale alle acque superficiali e sotterranee destinate alla produzione di acqua potabile. Ripetibilità: precisione $\pm 2\%$. Riproducibilità: non sono disponibili dati.

Campionamento e conservazione del campione: conservare il campione a temperature inferiori a 5°C; meglio effettuare la misura direttamente sul campo.

Standard Methods

Metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>2510 B</u> (metodo da laboratorio) Determinazione della costante di cella con confronto con soluzioni standard di KCl utilizzando un conducimetro ad elettrodo di platino.	Il metodo è applicabile a tutte le acque destinate al consumo umano e più in generale alle acque superficiali e sotterranee destinate alla produzione di acqua potabile La precisione dei conducimetri commerciali è per la maggior parte tra 0.1 e 1%

3.9 SCHEDA N. 9: CLOROFILLA-A

Riferimenti legislativi

Riferimento e metodo indicato
1)D.Lgs 152/99 Indicata come parametro base per classificare i laghi o comunque per valutare lo stato trofico di acque destinate alla balneazione.
Non ci sono altri particolari riferimenti legislativi in cui sia indicata la metodica di riferimento

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>M.U. 1041</u> La clorofilla a è determinata con la tecnica di filtrazione su membrana, estrazione dei pigmenti con acetone e lettura spettrometrica. normalizzare la prima lettura.	Viene effettuata una prima lettura, in cuvetta da 4 cm, a 663 nm (picco di assorbimento della clorofilla a) ed a 750 nm, usata per normalizzare la prima lettura. Dopo vengono effettuate un'altra successiva serie di misure con l'aggiunta di HCl 0.1 M. Non sono attualmente disponibili i valori di ripetibilità e di riproducibilità

Campionamento e conservazione del campione: prelevare i campioni e trasferirli in fustini di plastica secondo le procedure e le cautele descritte nel Metodo UNICHIM N.1006 e nel Manuale UNICHIM N. 157. Conservare il campione al riparo dalla luce solare diretta ed eseguire la filtrazione entro il minor tempo possibile, non oltre 4-5 h dal prelievo.

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>10200H (determinazione clorofilla).</u></p> <p>Tre metodi per la determinazione della clorofilla a:</p> <ul style="list-style-type: none"> • spettrofotometrico • fluorimetrico • HPLC. <p>Viene sempre eseguita l'estrazione dei pigmenti,(dopo filtrazione su filtri a fibra di vetro), con una soluzione acquosa di acetone</p>	<p>Fluorimetria è più sensibile della spettrofotometria, richiede meno quantità di campione e può essere usata in vivo. Due comuni prodotti di degradazione della clorofilla a interferiscono perché assorbono luce e fluorescenza nella stessa regione dello spettro della clorofilla a e non sono facilmente eliminabili. Misura fluorimetrica ottenuta ad una lunghezza d'onda di eccitazione di 430 nm e ad una di emissione di 663 nm. Misura fluorimetrica e spettrofotometrica eseguite prima e dopo acidificazione.</p> <p>La tecnica HPLC è un metodo utile per quantificare i pigmenti fotosintetici inclusa la clorofilla a ed i suoi prodotti di degradazione</p> <p>Gli accordi tra i risultati ottenuti con tecnica HPLC e tecnica fluorimetrica dipendono dalla presenza anche della clorofilla b, c e loro derivati. Triple iniezioni di un campione EPA diluito 5 volte danno per la clorofilla a un CV= 0.5%, (9.1% per clorofilla, 13.4% per pheophorbide a, 9.6% per clorofilla b, 7.5% per clorofillide a, 6.2% per feofitina a e 22.9% per feofitina a), con un valore medio del 10% per i sette pigmenti analizzati.</p>

3.10 SCHEDA N.10: MANGANESE (Mn)

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
1)D.Lgs 152/99	Per le acque di categoria A1(limite di rilevabilità

Riferimento	Metodo indicato
Tabella 2/A allegato 2 Ex D.P.R. 515/82	0.01 mg/l): spettrometria di assorbimento atomico. Per le acque di categoria A3 (limite di rilevabilità 0.02 mg/l): spettrometria di assorbimento atomico; spettrofotometria di assorbimento molecolare. Precisione $\pm 10\%$ ed accuratezza $\pm 20\%$. Acidificare preferibilmente con acido nitrico.
D.P.R. 236/88 Allegato 3-Metodi analitici di riferimento	Spettrofotometria di assorbimento atomico. Spettrofotometria di assorbimento molecolare. Acidificare preferibilmente con acido nitrico.
Direttiva CEE n. 83 del 03/11/1998 Allegato 3-Parametri per i quali vengono specificate le caratteristiche di prestazione del metodo.	Termini definiti nella norma ISO 5725.

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>3120</u> Il manganese viene determinato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, alla lunghezza d'onda di 279.5 nm.	Questo metodo consente la determinazione del manganese, disciolto o solubilizzabile, in campioni di acque naturali e di scarico, sia industriali che urbane, nell'intervallo di concentrazione da 0.02 a 5 mg/l. Prove effettuate da tre differenti laboratori su campioni di acque di scarico prima e dopo aggiunta di quantità note di manganese (in modo da ottenere campioni con concentrazione di circa 2 mg/l) hanno dato i seguenti risultati: i valori della deviazione standard percentuale sono risultati compresi tra 0.7% e 1.7%.
Campionamento e conservazione del campione: il prelievo e la conservazione del campione debbono essere effettuati in accordo con quanto previsto nel <u>capitolo 1030 "Metodi di campionamento"</u> .	

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>M.U. 914</u> Spettrometria di assorbimento atomico con fornello di grafite. Il campione di acqua, previa acidificazione, viene iniettato nel fornello di grafite, quindi disidratato, incenerito ed atomizzato.	<p>Il metodo è applicabile alla determinazione del manganese totale contenuto in acque potabili, o da potabilizzare, sia di superficie che sotterranee. Il campo di lavoro ottimale per la determinazione del Mn è compreso tra 1 e 30 mg/l.</p> <p>Il limite di rilevabilità è 0.2 mg/l segnale di assorbimento, generato durante l'atomizzazione, e misurato alla lunghezza d'onda di 279.5 nm.</p> <p>Allo stato attuale non sono disponibili né i dati riguardanti la ripetibilità, né quelli riguardanti la riproducibilità della misura.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: prelevare i campioni secondo le cautele descritte nel <u>Manuale UNICHIM N.157</u> e nel <u>Metodo UNICHIM N.900</u>.</p> <p>Conservare acidificando il campione con acido nitrico immediatamente dopo il prelievo.</p>	

Standard-Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>3111</u> Determinazione dei metalli per mezzo di spettrometria di assorbimento atomico: un campione è aspirato in una fiamma e atomizzato; un raggio di luce è diretto attraverso la fiamma, ad un monocromatore, e sopra ad un detector che misura la luce assorbita dall'elemento atomizzato nella fiamma.	<p>Metodo <u>3111 C</u> da usare per basse concentrazioni.</p> <p>Metodo <u>3113</u> da usare per determinare microquantità.</p> <p>Sensibilità e limite di rilevabilità varia a seconda dello strumento, dell'elemento determinato, della complessità della matrice e della tecnica usata.</p>

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>3111 B</u> per mezzo di aspirazione diretta in una fiamma aria-acetilene.</p> <p><u>3111 C</u> per mezzo di chelazione con ammonio pirrolidin ditiocarbonato (APDC), estrazione in metil isobutil chetone (MIBK), e aspirazione in una fiamma aria-acetilene.</p> <p><u>3113</u> per mezzo di spettrometria di assorbimento atomico elettrotermica.</p>	<p>Il range di concentrazione con il metodo di assorbimento atomico per diretta aspirazione è così indicato in <u>3111 A</u>:</p> <ul style="list-style-type: none"> • lunghezza d'onda 279.5 • fiamma aria-acetilene • limite di rilevabilità 0.01 mg/l • sensibilità 0.05 mg/l • range 0.1-10 mg/l. <p>Le particelle solide a causa del loro assorbimento e della loro diffusione della luce, possono causare errori positivi. In questa situazione per ottenere valori accurati vengono usate le seguenti correzioni del rumore di fondo (background): continuum-source, Zeeman o Smith-Hietjtje.</p> <p>Dati di precisione ed accuratezza interlaboratorio per il metodo ad assorbimento atomico con diretta aspirazione e metalli estratti, sono così indicati in <u>3111 A</u>:</p> <ul style="list-style-type: none"> • per diretta determinazione concentrazione 4.05 mg/l deviazione standard (SD) 0.317 deviazione standard relativa percentuale (SD %) 7.8 errore relativo % 1.3 n. di partecipanti 16; • per determinazione estratto concentrazione 21.5 μg/l deviazione standard (SD) 2.4 deviazione standard relativa percentuale (SD %) 11.2 errore relativo % 7.4 n. di partecipanti 8.

3.11 SCHEDA N.11:CLORURI (Cl⁻)

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
D.Lgs 152/99 Tabella 20 allegato 1 Indicato come parametro di base per le acque sotterranee	Non ci sono indicazioni
D.P.R. 236/88 Allegato 3-Metodi analitici di riferimento	Metodo di Mohr (determinazione volumetrica). Metodo mercurimetrica con indicatore. Spettrofotometria di assorbimento molecolare.
Direttiva CEE n. 83 del 03/11/1998. Allegato 3-Parametri per i quali vengono specificate le caratteristiche di prestazione del metodo	Termini definiti nella norma ISO 5725

Irsa-Cnr

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<u>4070</u> <u>Metodo A</u> <u>(determinazione argentometrica con indicatore.)</u> Titolazione diretta con Ag(NO) ₃ in ambiente neutro o leggermente basico in presenza, in presenza di cromato di potassio come indicatore; dopo la precipitazione quantitativa del cloruro di argento, si ha colorazione rosso mattone, persistente del cromato d'argento.	Applicabile alle acque di scarico, superficiali, potabili. Consente il dosaggio dei cloruri in acque relativamente limpide non troppo colorate e che non contengono una quantità troppo elevata di cationi (che possono interferire precipitando). La difficoltà di apprezzare il punto di viraggio limita la precisione del metodo che è dell'ordine di 0.1 mL pari a 0.3545 mg di cloruro, se la soluzione titolante è esattamente 0.1000 N.

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4070</u> <u>Metodo B</u> <u>(titolazione mercurimetrica con indicatore).</u> Titolazione nell'intervallo di pH 2.3-2.8, con una soluzione di $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, in presenza dell'indicatore misto difenilcarbazono-blu di bromofenolo. Il punto equivalente è dato dalla comparsa di una colorazione porpora per il complesso formato dall'eccesso di $\text{Hg}(\text{II})$ con il difenilcarbazono.</p>	<p>Permette un apprezzamento del punto finale migliore del <u>metodo A</u> e si presta meglio per acque a basso contenuto di cloruri. Il fatto di operare a pH acido limita molto il numero di cationi che possono dare interferenza. Dati di precisione ed accuratezza non sono attualmente disponibili.</p>
<p><u>4070</u> <u>Metodo C</u> <u>(titolazione argentometrica per via potenziometrica)</u> Si usa come titolante una soluzione di $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ in ambiente acido. La variazione di potenziale è seguita con la coppia, elettrodo d'argento (elettrodo indicatore) ed elettrodo a calomelano saturo (elettrodo di riferimento).</p>	<p>Applicabile alle acque di scarico, superficiali e potabili; applicabile a soluzioni colorate e/o torbide e non ha molte interferenze se non si tratta di sistemi fortemente ossidanti o fortemente riducenti o complessanti che precipitano lo ione $\text{Ag}(\text{I})$. Il punto finale della titolazione può essere determinato o con il calcolo o per via grafica o direttamente per via strumentale anche automatizzata; ciò comporta la determinazione anche di piccole quantità di cloruri potendo usare soluzioni di nitrato d'argento anche 0.001N. Si hanno quindi misure molto accurate.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: seguire il capitolo 1030 "Metodi di campionamento"; conservare a temperature di 4°C in bottiglie di vetro neutro o plastica completamente piene e ben tappate.</p>	

Unichim

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>M.U. 931</u> <u>(titolazione argentometrica con indicatore, metodo di Mohr).</u></p> <p>Titolazione con una soluzione di nitrato d'argento in ambiente neutro o leggermente basico, in presenza di cromato di potassio come indicatore.</p>	<p>Applicabile ad acque destinate al consumo umano sia potabili che da potabilizzare.</p> <p>Il limite di rilevabilità è 5 mg/l.</p> <p>Ripetibilità: tra 50 e 100 mg/l è stata riscontrata una deviazione standard pari a $\pm 0.6\%$, e pari a $\pm 1.7\%$ per 10 mg/l.</p> <p>Riproducibilità: tra 50 e 100 mg/l è stata riscontrata una deviazione standard pari a $\pm 1.2\%$, e pari a $\pm 4.5\%$ per 10 mg/l.</p>
<p>Campionamento e conservazione del campione: seguire le indicazioni del <u>MANUALE UNICHIM N. 157</u>. Conservare il campione ad una temperatura inferiore a 5°C.</p>	

Standard Methods

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4500 B (metodo argentometrico).</u></p> <p>In una soluzione neutra o debolmente alcalina, il cromato di potassio può indicare il punto equivalente della titolazione del cloruro con nitrato di argento; il cloruro d'argento è precipitato quantitativamente prima che si sia formato il cromato d'argento rosso.</p>	<p>Per acque in cui la porzione titolata contiene da 0.15 a 10 mg/l.</p> <p>Un campione contenente cloruri in quantità pari a 241 mg/l ed altri ioni fu analizzato in 41 laboratori con deviazione standard relativa del 4.2% ed errore relativo del 1.7%.</p>
<p><u>4500 C (metodo al nitrato di mercurio).</u></p> <p>Il cloruro può essere titolato con $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ per via della formazione del solubile cloruro di mercurio; l'indicatore del punto finale della titolazione è un difenil carbazone.</p>	<p>Da considerare che il punto equivalente si apprezza meglio che nel caso del metodo precedente.</p> <p>Un campione contenente cloruri in quantità pari a 241 mg/l ed altri ioni fu analizzato in 10 laboratori con deviazione standard relativa del 3.3% ed errore relativo del 2.9%.</p>

Principio del metodo	Campo di applicazione e precisione ed accuratezza
<p><u>4500 D (metodo potenziometrico).</u></p> <p>Il cloruro è titolato per mezzo di una titolazione potenziometrica con una soluzione di nitrato d'argento e con un elettrodo di vetro argento-cloruro d'argento.</p>	<p>E' indicato per campioni colorati e/o con elevata torbidità.</p> <p>In assenza di sostanze interferenti, la precisione e l'accuratezza sono stimate essere circa 0.12 mg per 5 mg di cloruri o 2.5% della quantità presente.</p>
<p><u>4500 E (metodo automatico al ferrocianuro).</u></p> <p>Lo ione tiocianato è liberato dal mercurio tiocianato dalla formazione del cloruro di mercurio solubile; in presenza di ione ferrico, lo ione tiocianato libero forma il tiocianato ferrico colorato fortemente, del quale l'intensità è proporzionale alla concentrazione del cloruro.</p>	<p>Applicabile ad acque potabili, superficiali e salate, e ad acque reflue industriali e domestiche.</p> <p>Il range di concentrazione è 1- 200 mg/l di Cl^-.</p> <p>In un singolo laboratorio 6 campioni sono analizzati sette volte. Nel range di concentrazione da 1 a 50 mg/l di Cl^-, la deviazione standard media fu 0.39 mg/l.</p> <p>Il CV fu 2.2%.</p>
<p><u>4500 G (metodo al tiocianato di mercurio per analisi ad iniezione di flusso, FIA).</u></p> <p>Un campione contenente cloruro è iniettato in una corrente d'acqua (carrier stream) alla quale sono aggiunti mercurio tiocianato e nitrato ferrico. Il complesso del cloruro con Hg(II), spostando l'anione tiocianato, lo rende libero per formare il complesso colorato tiocianato ferrico. L'assorbanza è misurata a 480 nm e l'area del picco è proporzionale alla concentrazione di cloruro.</p>	<p>Dati di precisione ed accuratezza:</p> <p>dai risultati di un singolo laboratorio sono state ottenute deviazioni standard relative percentuali da 0.2% a 0.5%.</p>
<p>Altri metodi: <u>4110 (cromatografia a scambio ionico); 4140 (elettroforesi-capillary ion electrophoresis)</u></p>	
<p>Campionamento e conservazione del campione: non ci sono indicazioni particolari per la conservazione del campione che deve essere raccolto in bottiglie di vetro o plastica.</p>	

3.12 SCHEDA N.12: INDICE BIOTICO ESTESO (IBE)

Riferimenti legislativi

Riferimento	Metodo indicato
D.Lgs 152/99 Indicato come parametro necessario per la determinazione del SECA	Non ci sono indicazioni

Riferimenti bibliografici

Per il metodo di analisi e campionamento dell'IBE sono da considerare le pubblicazioni: Ghetti e Bonazzi, 1981 e Ghetti, 1986; 1995.

Per indicazioni sulle procedure di applicazione dell'indice biotico esteso è da ricordare: "Manuale di elaborazione indicatori ed indici", AIM_T_MAN_99_01

4 METODI DI ANALISI PER CROMATOGRAFIA IONICA

Nelle schede dei macrodescrittori per quanto riguarda nitrati e cloruri, è stato indicato il metodo di analisi per cromatografia ionica 4110 di Standard Methods. Anche IRSA-CNR ha pubblicato il metodo di cromatografia ionica, nei notiziari dei metodi analitici del Settembre 1999 e del Febbraio 2000, (in quest'ultimo viene tratta la determinazione sia degli anioni che dei cationi).

4.1 NOTIZIARIO DEI METODI ANALITICI, FEBBRAIO 2000 IRSA-CNR

Titolo

Determinazione di anioni (cloruro, nitrato, solfato, bromuro, fluoruro, fosfato e nitrito) mediante cromatografia ionica.

Principio del metodo

Determinazione simultanea di specie anioniche mediante cromatografia ionica. Separazione degli analiti mediante colonna di scambio anionico in base alla loro affinità per la fase stazionaria. L'eluente contenente gli analiti separati, passa poi attraverso un dispositivo di derivatizzazione chimica post-colonna detto soppressore che scambiando protoni con la fase mobile ha lo scopo di abbassare la conducibilità di fondo dell'eluente, per formazione dell'acido debole coniugato, e di esaltare il segnale dell'analita, che viene rilevato mediante un conduttimetro in linea. Il riconoscimento degli analiti viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione di standard. Le concentrazioni vengono determinate confrontando invece le aree.

Campo di applicazione

Applicabile alle acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoritiche), alle acque trattate ed agli scarichi domestici ed industriali.

Range di misura per cloruro e nitrato è tra 0.1 e 100 mg/l per volumi di iniezione di 25 μ l.

Precisione ed accuratezza

Il metodo è stato validato per gli anioni più frequentemente analizzati (cloruro, nitrato e solfato) mediante un esercizio di intercalibrazione condotto da 11 laboratori italiani qualificati appartenenti ad enti pubblici e privati.

Tabella 4-1. Risultato delle prove interlaboratorio: ripetibilità e riproducibilità. Media (X), deviazione standard della ripetibilità (Sr), deviazione standard della riproducibilità (SR), limite di ripetibilità (r), limite di riproducibilità (R) espressi in mg/l e calcolati secondo le norme ISO 5725

	n. lab.	n. camp.	X	Sr	CV	SR	CV	r ^a	R ^b
Cloruro	7	2	0.26	0.030	11.5	0.047	18.1	0.080	0.13
			0.43		7		19.9		
Nitrato	7	2	7.09	0.180	2.5	0.260	3.7	0.500	0.73
			8.65		2.1		2.1		

Questo esercizio è stato effettuato analizzando due campioni multicomponenti sintetici preparati per lo scopo.

4.2 CAPITOLO 4110, STANDARD METHODS (VENTESIMA PUBBLICAZIONE)Titolo

4110B: Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity

4110C: Single-Column Chromatography with Electronic Suppression of Eluent Conductivity and Conductimetric Detection.

Campo di applicazione

Applicabile, dopo filtrazione per rimuovere le particelle più larghe di 0.2 micrometri, ad acque sotterranee, potabili, superficiali e reflue.

Precisione ed accuratezza

I dati riportati nel capitolo sono stati prodotti in uno studio di validazione con la partecipazione di EPA e ASTM. Tre tipi di campioni di acqua furono preparati per lo scopo: (reagent, drinking, waste).

5 METODI DI CAMPIONAMENTO

Nelle precedenti schede sono state fatti riferimenti sui metodi di campionamento descritti nelle pubblicazioni trattate. In particolare, sono stati più volte indicati il capitolo 1030 “Metodi di campionamento” che si trova nei “Quaderni 100” pubblicati da IRSA-CNR, ed il manuale n 157 del 1997 “Metodi di campionamento acque destinate al consumo umano” pubblicato da UNICHIM.

Oltre a questi riferimenti bibliografici, per il campionamento sono da menzionare il capitolo 1060, “Collection and preservation of samples” di Standard Methods (ventesima edizione 1998), e la norma UNI EN 25667-1.

5.1 CAPITOLO 1030, QUADERNI 100(IRSA-CNR)

Descrive le metodiche di campionamento delle acque di scarico, che avendo condizioni quali-quantitative variabili nel tempo richiedono, ancor più di altri tipi di acque, di fissare, caso per caso, le modalità del campionamento da applicare.

In questo capitolo pubblicato da IRSA-CNR, viene consigliata la scelta della metodica di campionamento, in particolare, delle acque di scarico, e quindi dei mezzi da usare, in base ai seguenti punti:

- obiettivo che si intende perseguire;
- tipo e caratteristiche dello scarico;
- determinazioni analitiche che si intendono effettuare.

5.1.1 Obiettivi del campionamento

Sono indicati come obiettivi più frequenti da perseguire nel campionare le acque di scarico i seguenti:

- controlli dei limiti di accettabilità previsti da leggi e regolamenti;
- valutazione del contributo all'inquinamento del corpo idrico e più in generale del sistema recettore;
- controllo ed efficienza degli impianti di trattamento e depurazione;
- controllo delle escursioni dei valori delle concentrazioni degli inquinanti anche in dipendenza del particolare ciclo produttivo o di altre condizioni che intervengono nella formazione dello scarico.

5.1.2 Tipo e caratteristiche dello scarico

Sono definiti i tipi di scarico tenuto conto anche della loro composizione quali-quantitativa e della portata. Le definizioni riportate sono di:

- scarico continuo;
- scarico discontinuo che può essere

- periodico,
- non periodico, ma prevedibile,
- imprevedibile o occasionale;

➤ accidentale.

Sono inoltre, per quanto riguarda la composizione quali-quantitativa e la portata dell'effluente, considerate le combinazioni riportate in tabella Tabella 5-1:

Tabella 5-1

	Tipo di scarico	Composizione quali-quantitativa	Portata
Continuo	Continuo nel tempo	Costante Costante Variabile Variabile	Costante Variabile Costante Variabile
Discontinuo	Periodico (programmato nel tempo)	Costante Costante Variabile Variabile	Costante Variabile Costante Variabile
	Non periodico prevedibile (Saltuario)	Costante Costante Variabile Variabile	Costante Variabile Costante Variabile
	Non periodico non prevedibile (Occasionale)		
Accidentale	Improvviso		

5.1.3 Determinazioni analitiche che si intende effettuare

A seconda delle determinazioni analitiche da effettuare, sono descritte nel capitolo 1030 le modalità di campionamento a partire dall'ubicazione del punto di campionamento fino alla conservazione del campione differenziando l'operatività del campionamento a seconda di dove questo avvenga (condotte chiuse e fognature, canaletti a cielo aperto, pozzetti ecc...).

5.1.3.1 Tipi di campionamento

Le definizioni dei tipi di campionamento sono descritte, nel capitolo 1030, in base al requisito primario secondo cui il campione deve essere rappresentativo dello scarico tenuto conto dell'obiettivo da perseguire:

- campionamento istantaneo (campione singolo prelevato in unica soluzione in un punto determinato ed in tempo molto breve);
- campionamento medio (si intende un campione ottenuto da più prelievi effettuati in un dato intervallo di tempo, in maniera continua o

discontinua, proporzionale o non alla portata dell'effluente), differenziato in medio composito e medio-continuo.

A proposito del tipo di campionamento, nell'allegato 5 del D.Lgs 152/99 è previsto che per il controllo delle conformità dei limiti indicati in tabella 1, (limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane), in tabella 2, (limiti di emissione per gli impianti di acque reflue urbane recapitanti in aree sensibili) ed in tabella 3 (valori limite di emissione in acque superficiali ed in fognatura, definiti per le acque reflue industriali), vanno considerati campioni medi ponderati nell'arco di 24 ore (tabella 1 e 2) e 3 ore (tabella 3), cioè prelevati con tipo di campionamento medio. Con il nuovo D.Lgs. 258/2000, per quanto riguarda le acque reflue industriali e quindi il rispetto dei limiti di tabella 3, è riconfermata la modalità di campionamento media nell'arco di 3 ore, ma aggiungendo che: *“L'autorità preposta al controllo può, con motivazione espressa nel verbale di campionamento, effettuare campionamenti su tempi diversi al fine di ottenere il campione più adatto a rappresentare lo scarico qualora lo giustifichino particolari esigenze...”*

5.2 MANUALE UNICHIM N.157/1997

Il manuale tratta, con aderenza ai più attenti dettami igienico sanitari, il tema del campionamento delle acque che entrano a far parte dell'organismo umano.

Al fine di facilitare l'opera di chi è preposto alle operazioni di campionamento, nel manuale si ritrova una serie di tabelle sinottiche che raccolgono le informazioni salienti relative ad ogni singola determinazione analitica.

Questo è realmente l'aggiornamento del manuale che UNICHIM pubblicò nel 1988 e che si limitava a recepire quanto stabilito in materia di legislazione italiana nel D.P.R. del 3 Luglio 1982 n. 515 e nel D:P:R: del 24 maggio n. 236., limitandosi a trattare solo argomenti pratici da un punto di vista esclusivamente generale.

5.3 CAPITOLO 1060, STANDARD METHODS (VENTESIMA EDIZIONE 1998)

In questo capitolo sono presenti considerazioni generali riguardanti principalmente il campionamento di acque destinate all'analisi chimica.

Per quanto riguarda i tipi di campionamento (1060 B, “Collection of samples”) vengono indicati :

- grab samples (sono campioni raccolti in uno specifico punto nell'arco di secondi o minuti);
- composite samples (sono rappresentativi di matrici eterogenee nelle quali la concentrazione degli analiti di interesse potrebbe variare in breve intervallo di tempo e di spazio);
- integrated (discharge-weighted) samples (un esempio in cui può essere necessario usare questo tipo di campionamento è il caso di un fiume la cui composizione varia in larghezza e profondità).

Nel paragrafo 1060 B sono indicate le procedure per mantenere l'integrità del campione (Chain-of-Custody Procedures), dal prelievo al risultato finale dell'analisi: etichette, sigilli, registrazione, fogli di analisi, consegna al laboratorio e assegnazione del campione per l'analisi).

Oltre a ciò in questo capitolo c'è un punto riguardante il numero di campioni che devono essere prelevati ad un certo livello di confidenza, in base a tre curve per 99%, 95%, 90% di confidenza ricavate dalla relazione $N \geq \left(\frac{ts}{U} \right)^2$ in cui $t=t$ di Student per un dato livello di confidenza, s =deviazione standard (overall standard deviation) e U =livello di incertezza. La fonte di ciò è la seguente: *Methods for Examination of Waters and Associated Materials: General Principles of Sampling and Accuracy of Results, 1980. Her Majesty's Stationery Off., London, England.*

Ci sono nel paragrafo 1060 C le indicazioni sulla conservazione e preservazione del campione prima dell'analisi.

5.4 NORMA UNI EN 25667-1

La norma è intitolata: Qualità dell'acqua. Campionamento. Guida alla definizione di programmi di campionamento.

E' la versione in lingua italiana della norma europea EN 25667/1 (edizione settembre 1993) che recepisce senza variazioni, il testo della norma internazionale ISO 5667/1-80. Definisce i principi generali da adottare per programmi di campionamento delle acque, intesi a definire la qualità e ad individuare possibili fonti di inquinamento. Sono inclusi riferimenti a depositi di fondo e fanghi.

6 ALLEGATO: PRECISIONE ED ACCURATEZZA

In questo allegato sono state riportate le definizioni, dei parametri che permettono di valutare la precisione e l'accuratezza di una misura, allo scopo di fornire ulteriori chiarimenti (uniformità nei simboli e nel nome), su quanto scritto nelle schede dei macrodescrittori a tal proposito.

6.1 VALORE MEDIO

Viene indicato con m il valore di mezzo della distribuzione normale o gaussiana, quindi considerando un numero infinito di misure (n misure) svolte nelle stesse identiche condizioni, ciascuna avente come risultato x_i :

$$m = \frac{\left(\sum_i x_i \right)}{n}$$

Considerando il caso reale di un numero finito di misure(N), il valore medio, che permette di stimare \mathbf{m} è $\bar{\mathbf{c}}$:

$$\bar{\mathbf{c}} = \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i \right)}{N}$$

6.2 DEVIAZIONE STANDARD E COEFFICIENTE DI VARIAZIONE

La deviazione standard \mathbf{S} della distribuzione normale è così definita:

$$\mathbf{S} = \sqrt{\frac{(x - \mathbf{m})^2}{n}}$$

Tenendo di nuovo conto del caso reale di un numero finito di misure (N), la deviazione standard S viene così definita ed è un modo per stimare \mathbf{S} :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

In tal modo S , oltre a deviazione standard, può essere denominata scarto quadratico medio, o anche scarto tipo.

Talvolta viene indicato la deviazione standard dalla media o scarto tipo dalla media S_M , ed in particolare nel caso in cui si abbiano medie di gruppi di singole misure:

$$S_M = \frac{S}{\sqrt{N}}$$

Il coefficiente di variazione CV o deviazione standard relativa è dato da:

$$\frac{S}{\bar{X}} \text{ che normalmente è espresso in \% .}$$