

## GEOCHIMICA ANALITICA DELLA DETERMINAZIONE DEI NITRATI + NITRITI NELLE ACQUE: USO DEL NITRAVER V®

ALBERTO BENCINI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze

GIOVANNI FRANCI

Via Trieste 4, 50032 Borgo S. Lorenzo (Firenze)

**RIASSUNTO.** — L'obiettivo del presente lavoro è quello di definire le condizioni migliori per l'uso del reattivo *NitraVer V*® (Hach Chem. Co.) negli studi geochimici sulla distribuzione dello ione  $\text{NO}_3^-$  nelle acque naturali.

Sono stati effettuati esperimenti sulle diverse operazioni analitiche, in particolare sulla riduzione del  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$  con cadmio, e sulla interferenza degli ioni  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

La riproducibilità è stata studiata in vari modi: con 47 repliche su 4 soluzioni artificiali, con 3 serie di 10 analisi ripetute su 3 campioni incogniti, e con 17 coppie di determinazioni su altrettanti campioni incogniti, secondo il metodo di stima di Youden. Ai fini della stima dell'esattezza ed affidabilità vengono inoltre riferiti i risultati del confronto tra le determinazioni di due laboratori indipendenti per un centinaio di campioni.

La riproducibilità è di circa il 3%, l'esattezza è del 10-15% (esprese come coefficiente di variazione). Appare una differenza sistematica fra i valori ottenuti dai due laboratori di circa il 20%. L'affidabilità può venir rappresentata da una frazione del 15-30% di analisi che risultano inaccettabili ad un controllo successivo. La sensibilità è di circa 0,1 ppm di N- $\text{NO}_3$ .

Per certi aspetti, il presente studio è più completo di quello della I.A.G.C. (ELLIS, 1976); i risultati, in quanto paragonabili, appaiono concordanti.

Il metodo proposto per l'applicazione geochimica del *NitraVer V*® è una versione di laboratorio della procedura standard di terreno, salvo i tempi più lunghi di riduzione e sviluppo del colore rivelatisi necessari, che tuttavia incidono poco sul tempo totale di analisi.

Le prestazioni del metodo appaiono degne di rilievo per i fini proposti, poichè rimane semplice, rapido (30-40 campioni l'ora) e suscettibile di automazione, pur mantenendo la buona qualità indicata.

**ABSTRACT.** — *Objectives:* 1) Determining apt conditions for use of Hach's *NitraVer V*®,  $\text{NO}_3^-$  reagent, in geochemical investigations; 2) gathering orientation data on prospective geo-analytical methods for  $\text{NO}_3^-$  at large.

*Experimental work:* Analytical use of *NitraVer V*® was studied and more particularly, reduction time on cadmium, interference by chloride and ferric ions. Precision was investigated in different ways, either on artificially prepared solutions (47 determinations on 4 solutions) and on natural water samples (3 samples analysed ten times each, 17 pairs of determinations on as many samples according to Youden's procedure for estimating precision based on paired determinations). Accuracy and dependability were investigated by comparing results from two different laboratories on about one hundred samples.

*Results:* Recommended reduction time is 1'30'', possibly 2', up from strictly 1' as recommended by reagent manufacturer. Color development is 15'-20' up from 5'-15'. They do not affect total time of analysis. Precision is 3%, accuracy 10-15% (coefficient of variation). Dependability: 15-30% rejected analyses. Sensitivity: 0.1 ppm N- $\text{NO}_3$ .

The present study is more complete than the previous IAGC study (ELLIS, 1976) in certain respects and, to the extent that the two studies may be compared, results are consistent.

Use of *NitraVer V*® as specified holds great promise for geochemical application, for it remains simpler than methods using other reagents yet allows as good precision and accuracy, better dependability than current lab methods. It is as fast as required for geochemical application (30-40 determinations per hour) and probably lends to automation. Better dependability, perhaps better accuracy, probably result from better control of the reducing reaction.

### Introduzione

La valutazione delle serie di dati geochimici utilizzati in molte applicazioni spesso deve tener conto di sottili differenze tra un gruppo e l'altro di valori. Mentre da un lato ciò richiede un oculato controllo di tutte le fasi del campionamento, dall'altro è chia-

ro che, se non si dispone di analisi esatte <sup>(1)</sup>, si rischia di scambiare effetti sistematici del procedimento analitico per fenomeni naturali. Normalmente lo studio sperimentale di un metodo analitico non copre neppure approssimativamente la gamma di possibili campioni geochimici (per es. di acque) e non si avvicina neppure all'esattezza teoricamente possibile per medie di campioni così numerosi.

Queste circostanze rendono necessaria una verifica ed una messa a punto *ad hoc* e pertanto rendono opportuno l'uso del termine « geochimica analitica » per indicare questo tipo di studio metodologico.

Il presente lavoro si pone fini di orientamento preliminare e, pur proponendo alcuni risultati ed alcuni suggerimenti tecnici di immediata utilità pratica, vuol essere solo una prima tappa. Tuttavia, già in questo lavoro si è attinto all'esperienza geochimica, fatta nell'esecuzione di numeri di analisi relativamente grandi, per esempio con la pratica sistematica del controllo mutuo tra laboratori.

I metodi di dosaggio dei nitrati nelle acque sono assai numerosi (APHA - AWWA, 1971; KOLTHOFF et al., 1971; BOLTZ, 1958) e, tra essi, le determinazioni colorimetriche sono le più diffuse. Tuttavia le procedure relative sono in genere ugualmente assai laboriose per il numero di operazioni richieste, hanno condizioni d'applicazione critiche e sono, per lo più, utilizzabili in intervalli di concentrazione ridotti (SAWICKI et al., 1963).

Il metodo di nitrizzazione con acido fenoldisolfonico prevede l'evaporazione preventiva del campione, quello con brucina e quello con acido cromotropico richiedono l'uso di acido solforico concentrato ed il mantenimento di rigide condizioni di temperatura; i metodi basati sulla riduzione con lega di Devarda prevedono la distillazione del campione. I metodi che prevedono la riduzione dei nitrati a nitriti e la successiva diazotazione prima dello sviluppo del colore, hanno tempi di lavoro piuttosto lunghi anche in tutte

le varianti; per di più, la riduzione con zinco è critica perchè di difficile controllo ed è stata quasi abbandonata, mentre il metodo standard APHA di riduzione con cadmio, che è uno dei più diffusi, richiede l'uso di colonne di riduzione pretrattate ed è utilizzabile solo per concentrazioni fino ad 1 ppm N-NO<sub>3</sub> (APHA-AWWA, 1980).

L'esame della letteratura ed alcune esperienze fatte indicano concordemente che i metodi basati sulla riduzione del nitrato a nitrito con cadmio e successiva diazotazione e copulazione con cromogeno, hanno caratteristiche favorevoli. Infatti, per analisi a scopo geochimico la determinazione della somma nitrato + nitrito è sufficiente, sia per la non sostanziale differenza di significato delle due forme, sia perchè il secondo è in quantità subordinata, non essendo la forma stabile.

Si è pertanto data la precedenza allo studio di questa classe di metodi ed, in essa, allo studio di un reattivo preparato dalla Hach Chemical Company sotto il nome brevettato di *NitraVer V*<sup>®</sup>. Questo reattivo (che contiene acido gentisico come cromogeno al posto della 1-naftilammina) è un preparato solido, quindi di facile trasporto e grande stabilità, in cui tutti i reattivi necessari, per 25 ml di campione, si trovano riuniti in unica dose pronta all'uso. La riduzione e lo sviluppo del colore avvengono in una sola fase. La procedura ne risulta spedita e semplice, in quanto si riduce alla aggiunta della dose di reattivo ed all'agitazione, quest'ultima critica per mantenere il cadmio in uniforme contatto con la soluzione per il tempo necessario. A questo proposito conviene osservare che il variare delle condizioni delle colonne di riduzione è una fonte considerevole di problemi in questo tipo di metodi (NYDHAL, 1976), e che il metodo proposto si raccomandava non solo per la semplicità d'uso, ma anche per l'evidente possibilità di un miglior controllo delle condizioni di riduzione, rispetto ai metodi che fanno uso della stessa colonna di riduzione per molte volte consecutive.

## Reattivi e strumentazione

**Soluzione madre di N-NO<sub>3</sub>.** Si sciolgono 0,7218 g di KNO<sub>3</sub> purissimo in un litro di acqua distillata. La soluzione contiene così 100 ppm di N-NO<sub>3</sub>.

<sup>(1)</sup> « Esatte » od « accurate » in quanto distinte da « precise » o « riproducibili ». Viene spesso tradotto con « accuratezza » il termine inglese « accuracy » ma la traduzione italiana corretta è « esattezza » e pertanto noi useremo quest'ultimo.

I termini necessari a costruire la retta di taratura, generalmente: 0 - 1 - 2,5 - 5 - 7,5 e 10 ppm di  $N-NO_3$ , si preparano per diluizioni successive.

« **NitraVer V®** »: nome commerciale brevettato, numero 14034 del catalogo Hach Chemical Company. Confezioni da 50 o 100 dosi.

**Spettrofotometro.** È stato usato uno spettrofotometro Pye-Unicam 350 con possibilità di lettura in assorbanza o in concentrazione.

## Procedura

Si pipettano 25 ml di campione in becher da 100 ml, si aggiunge una dose di **NitraVer V®** e si pone il becher su agitatore magnetico, con barretta metallica ricoperta di teflon, per 1'30". Si attende per lo meno 15' per lo sviluppo del colore ambrato. Si misura l'assorbanza della soluzione in vaschetta da 40 mm. Lunghezza d'onda di lettura: 500 nm. Si costruisce la retta di taratura trattando in modo identico ai campioni incogniti una serie di soluzioni a concentrazione nota.

## Osservazioni

È consigliabile usare per campioni e soluzioni di riferimento dosi di **NitraVer V®** della stessa confezione.

Particelle di cadmio presenti sul fondo del becher dopo l'agitazione non influenzano la reazione, per cui è superfluo filtrare la soluzione.

Per operazioni in sequenza l'agitatore magnetico permette di assicurare un trattamento uniforme dei campioni e degli standard. Per operazioni su blocchi di campioni, l'agitazione manuale in recipiente chiuso, purché fatta solidalmente su tutto il blocco, appare sufficientemente riproducibile.

I tempi d'agitazione e di sviluppo completo del colore da noi trovati come ottimali sono maggiori di quelli suggeriti dalla ditta produttrice del **NitraVer V®** che consiglia una procedura standard di terreno con un minuto d'agitazione ed un tempo di attesa prima della lettura compreso tra 5' e 15'.

## Risultati

### Agitazione

L'agitazione serve, oltre che a sciogliere i reattivi, per favorire la riduzione. È importante agitare la soluzione almeno 1'30" e cioè fino a riduzione completa, in modo da

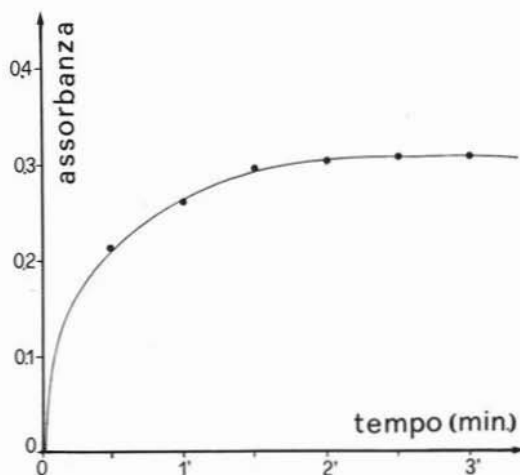


Fig. 1. — Assorbanza di una soluzione di 5 ppm  $N-NO_3$  in funzione del tempo di agitazione.

assicurare il contatto della soluzione con le particelle di cadmio.

Prove effettuate sul tempo d'agitazione mostrano che il massimo di assorbanza si ottiene dopo 1'30" e che tempi più lunghi non migliorano i risultati (fig. 1).

### Sviluppo del colore

L'effetto del tempo sullo sviluppo del colore e sulla sua stabilizzazione è stato verificato con prove su soluzioni standard di 10 ppm  $N-NO_3$ . I risultati sono riportati in figura 2 dove si può vedere come il tempo ottimale di attesa sia di 15', infatti la colorazione aumenta fino a 15' dopo l'aggiunta del reattivo per poi rimanere sostanzialmente invariata fino ad oltre 30'.

### Linearità

In figura 3 è riportato il diagramma assorbanza-concentrazione. La legge di Lambert-Beer è rispettata fino a concentrazioni di circa 10 ppm  $N-NO_3$ , punto oltre il quale la retta ha una sensibile variazione di pendenza.

### Sensibilità

Il limite teorico di sensibilità può venire definito convenzionalmente assumendo 0,005 come la più piccola differenza di assorbanza rivelabile con sicurezza sufficiente.

La relazione tra assorbanza e concentrazione ricavata dalla pendenza media delle

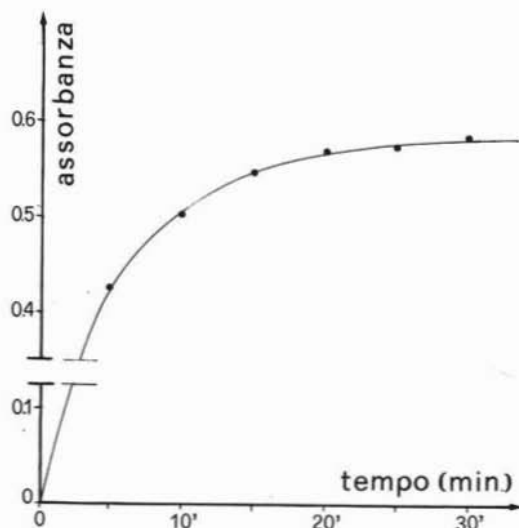


Fig. 2. — Assorbanza di una soluzione di 10 ppm N-NO<sub>3</sub> in funzione del tempo di sviluppo del colore.

rette di calibrazione:

$$0,055 \times \frac{\text{unità d'assorbanza}}{\text{ppm N-NO}_3}$$

dà per tale limite 0,005/0,055 ossia 0,09, cioè circa 0,1 ppm.

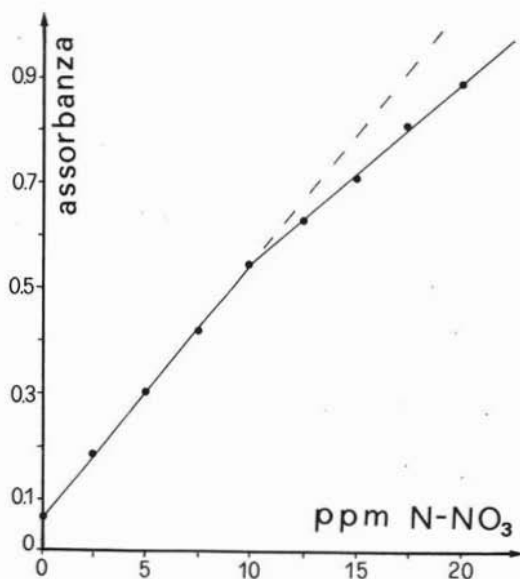


Fig. 3. — Diagramma assorbanza-concentrazione ottenuto con tempi d'agitazione di 1'30'' e di sviluppo di 15'.

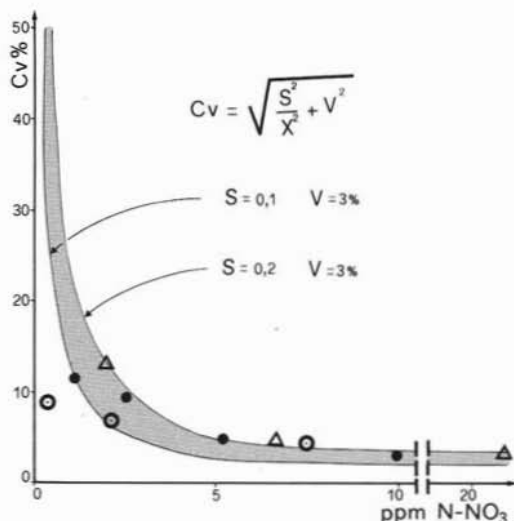


Fig. 4. — Prove di riproducibilità. Andamento del Cv in funzione della concentrazione. - ● = soluzioni preparate artificialmente (v. tab. 1); ○ = campioni naturali incogniti (v. tab. 2); ▲ = analisi duplicate di campioni incogniti (valori medi per intervalli di concentrazione, v. tab. 3).

#### Riproducibilità ed esattezza

Nulla vi è da aggiungere a quanto è ben noto dalla letteratura sul significato di questi termini. È opportuno invece precisare che noi ci atteniamo strettamente a definizioni di natura probabilistica in ambedue i casi giacché si nota in letteratura una qualche ambiguità nell'uso che certi autori fanno di termini e ragionamenti di natura deterministica o probabilistica.

Nel presente testo quindi si dà per inteso che tanto la riproducibilità come l'esattezza sono espresse come deviazioni standard, dato che la differenza essenziale sta nella natura delle componenti della varianza che ne è misurata, e non nel parametro statistico utilizzato. Inoltre si considera una semplice materia di convenienza, ai fini della particolare applicazione, usare la deviazione standard oppure il coefficiente di variazione come si è scelto di fare in questo lavoro.

È interessante, a titolo orientativo, fissare la struttura e l'ordine di grandezza delle cause d'errore. Gli errori di riproducibilità ed esattezza, espressi come coefficiente di variazione, dipendono dalla concentrazione nel modo mostrato dalle figure 4 e 6.

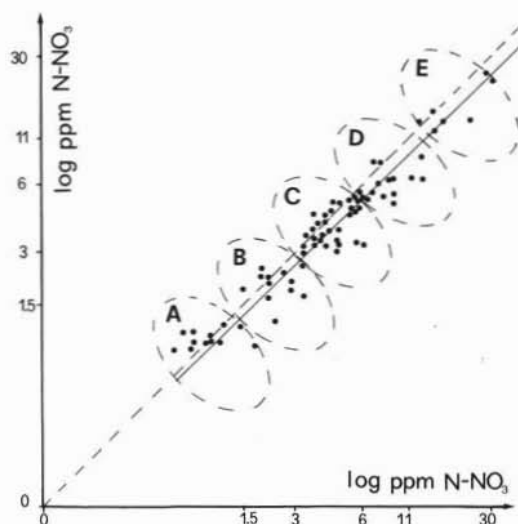


Fig. 5. — Prove di esattezza: confronto tra due laboratori. In ordinate sono i valori ottenuti dagli autori, in ascisse quelle del laboratorio di confronto. La retta continua rappresenta la correlazione migliore tra i dati dei due laboratori; la sua distanza dalla retta tratteggiata (correlazione teorica ottimale) rappresenta una differenza sistematica. Le lettere identificano i gruppi di intervalli di concentrazione usati nella tab. 4.

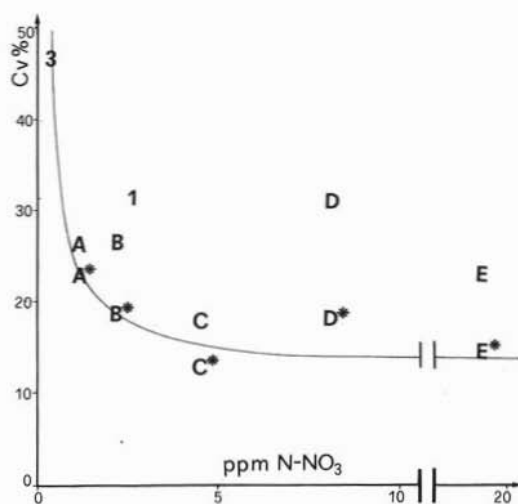


Fig. 6. — Prove di esattezza: andamento del  $Cv$  in funzione della concentrazione. Le lettere corrispondono a quelle usate nella tab. 4. La curva continua ( $S = 0,25$  e  $V = 0,15$ ) tiene conto solo delle lettere marcate con asterisco, che rappresentano il  $Cv$  ottenuto eliminando il contributo della differenza sistematica. I numeri si riferiscono ai campioni 1 e 3 dello studio della I.A.G.C. (ELLIS, 1976).

Le curve continue rappresentano l'errore relativo, calcolato secondo la formula:

$$Cv = (S^2/X^2 + V^2)^{1/2} \quad (1)$$

Nel caso della presente ricerca il fattore  $S^2$  corrisponde alla variabilità dell'assorbanza in assenza di nitrati (cosiddetto « bianco »), il fattore  $V^2$  alla variabilità della pendenza di una retta di calibrazione, che fosse fatta utilizzando una soluzione simile all'incognita anziché quella preparata artificialmente.

La componente indicata come  $S^2$  è rilevante per la sensibilità pratica (PAVELKA, 1954) e, più generalmente, per l'esattezza a bassa concentrazione, mentre la componente indicata con  $V^2$  è rilevante per l'esattezza ad alta concentrazione.

Un tipico esempio di errore che contribuisce a questa seconda componente è la diluizione dei campioni.

L'analisi precedente permette di risolvere, almeno nei casi in cui essa è valida, un piccolo problema. L'errore al limite di rivelabilità è  $\geq 100\%$ , quindi in molte applicazioni geochimiche l'errore dipende dalla con-

TABELLA 1  
Riproducibilità calcolata su soluzioni preparate artificialmente

ppm N-NO <sub>3</sub>	n. repliche	$\bar{x}$	$\sigma$	Cv%
1	10	1.04	0.12	11.5
2.5	17	2.51	0.20	8.0
5	11	5.16	0.25	4.8
10	9	9.85	0.31	3.1

TABELLA 2  
Riproducibilità calcolata su campioni naturali incogniti

n. campione	n. repliche	$\bar{x}$	$\sigma$	Cv%
1	10	0.32	0.03	9.1
2	10	2.22	0.15	6.8
3	10	7.54	0.35	4.7

I valori di  $\bar{x}$  sono espressi in ppm N-NO<sub>3</sub>.

TABELLA 3

*Riproducibilità calcolata su coppie di determinazioni di campioni incogniti (metodo di stima di YOUTDEN)*

intervallo di concentrazione	n. campioni	$\bar{x}$	$\sigma$	Cv%
0.56 - 4.5	4	1.95	0.24	12.3
4.95 - 9.7	6	6.64	0.28	4.2
11.9 - 45.5	7	21.10	0.67	3.2

Le concentrazioni sono espresse in ppm N-NO<sub>3</sub>.

concentrazione come si trova approssimativamente mostrato dalla fig. 4.

Per definire in modo univoco l'errore di un metodo mediante un errore relativo, come il coefficiente di variazione, conviene riferirsi al valore  $V$ , limite del  $Cv$  per  $X \rightarrow \infty$ .

### Riproducibilità

La riproducibilità è stata studiata sia con 47 repliche di 4 soluzioni artificiali (tab. 1), sia con 30 repliche su 3 campioni incogniti (tab. 2), sia, infine, calcolata secondo il metodo di stima di analisi duplicate di Youden (YOUTDEN, 1955), su 17 coppie di determinazioni su campioni incogniti (tab. 3).

L'area tratteggiata di figura 4 mostra l'andamento previsto per il  $Cv$  quando gli errori  $V$  e la sensibilità  $S$ , secondo la (1), sono rispettivamente di circa il 3% e di 0,1-0,2 ppm. Queste quantità caratteristiche sembrano rappresentare adeguatamente ciò che accade con letture ripetute di campioni incogniti o di soluzioni preparate artificialmente.

### Esattezza

L'esattezza dei metodi si può studiare in due modi: analiticamente, indagando sulle singole cause d'errore, e, statisticamente, analizzando le varie componenti dell'errore viste come fonti di varianza. In primo luogo abbiamo studiato analiticamente l'effetto dei cloruri e quello dello ione ferrico, per i quali si rimanda all'apposito paragrafo sulle interferenze.

In secondo luogo, abbiamo analizzato statisticamente le componenti dell'errore, confrontando, per un centinaio di campioni di acque naturali dell'Isola Centrale, i risultati da noi ottenuti con quelli di un altro laboratorio, considerato internazionalmente affidabile e che aveva utilizzato un metodo automatico standard. I dati coprono un intervallo di concentrazioni molto largo. Da un lato, questo pone il problema che la stima dell'errore può riferirsi a condizioni non paragonabili tra loro, come si è visto nella (1) a proposito della riproducibilità. Proprio per questo, dall'altro lato, i dati permettono di studiare come l'errore dipende dalla concentrazione. A questo fine la valutazione dell'esattezza è stata effettuata, secondo il citato criterio di Youden, per intervalli di concentrazione opportunamente definiti. I risultati sono riassunti nella tabella 4. Gli intervalli e le medie sono definiti relativamente alle medie dei dati dei due laboratori per ciascun campione.

L'esame diretto dell'insieme dei risultati (fig. 5) permette di riconoscere un effetto sistematico (retta continua) accanto a deviazioni da considerare casuali. Nel calcolo secondo Youden la varianza include l'effetto sistematico. In base ai principi dell'analisi della varianza i dati possono essere spogliati della differenza sistematica, permettendo così di calcolare l'esattezza effettiva, sempre come deviazione standard e coefficiente di variazione (ultime due colonne della tab. 4), tra i due laboratori. I coefficienti di variazione così ottenuti sono riportati in fig. 6 come funzione della concentrazione: si riconosce di nuovo la struttura dell'errore discussa in precedenza a proposito della riproducibilità. Questo quindi sembra valere tanto per la riproducibilità quanto per l'esattezza. I parametri della curva continua, che risulta di una approssimativa ottimizzazione dell'adattamento della stessa alle osservazioni, sono:  $S = 0,25$  ppm e  $V = 0,15$  cioè sensibilità di 0,25 ppm e  $Cv$  del 15%.

È noto però che nel confronto tra due laboratori la discordanza misurata è maggiore dell'errore più grande mentre l'errore sulla media è, grosso modo,  $\sqrt{2}$  volte minore del totale osservato. L'errore da attribuire ai dati di un singolo laboratorio sta dunque

TABELLA 4  
*Esattezza calcolata, secondo il criterio di YOUDEN, su campioni  
 analizzati da due laboratori diversi*

gruppo	intervallo di concentrazione (ppm N-NO <sub>3</sub> )	n. campioni	$\bar{x}$	$\sigma$	Cv%	$\sigma$	Cv%
A	< 1.5	12	1.05	0.27	26	0.26	25
B	1.5 - 3.0	12	2.17	0.56	26	0.41	19
C	3.0 - 6.0	30	4.41	0.79	18	0.57	13
D	6.0 - 11	15	8.01	2.48	31	1.44	18
E	11 - 30	7	18.53	4.26	23	2.96	16

Le ultime due colonne riportano i valori corretti per l'effetto della differenza sistematica. Gli intervalli e le medie sono definiti relativamente alle medie dei dati dei due laboratori per ciascun campione.

con ogni probabilità tra questi due valori, cioè tra il 15 e il 10 %.

*Confronto con lo studio della I.A.G.C.*  
(ELLIS, 1976)

Per riferimento sono riportati in figura 6 anche i dati del confronto tra laboratori diversi eseguito dalla IAGC per i campioni indicati con i numeri 1 e 3.

È da notare che la varianza tra i laboratori, che è la sola accessibile allo studio quando si disponga di solo uno o pochi campioni, come nel caso del lavoro citato, comprende anche le differenze sistematiche. Nel confronto tra due soli laboratori ma esteso a molti campioni, discusso in precedenza, si è invece separato l'effetto della differenza sistematica. Questa, in linea di principio, non potrebbe venire trattata come un errore aleatorio una volta così riconosciuto. Noi non abbiamo sviluppato l'analisi delle cause della differenza sistematica di cui sopra in questo lavoro d'orientamento. Tale differenza è del 20-25 %, e la sua presenza fa sì che l'errore sembri dipendere molto meno dalla concentrazione. I nostri risultati sono anche in questo coerenti con quelli dello studio dell'IAGC, di cui il presente studio contribuisce a chiarire il significato.

#### *Affidabilità*

Come parte del confronto tra due labora-

tori, di cui si è parlato a proposito dell'esattezza, è stato effettuato anche un test di affidabilità. Sono stati scelti in primo luogo 29 campioni, a causa di differenze tra i due laboratori che apparivano non normali, e che pertanto non potevano venir incluse nelle prove d'esattezza.

Non potendo nè volendo decidere a priori quale dei due laboratori fosse in errore, la decisione definitiva è stata basata sulla revisione delle analisi da parte di ciascun laboratorio. In altre parole si sono alla fine scartati i risultati la cui non affidabilità è stata riconosciuta dal laboratorio interessato. Deviazioni confermate come tali si sono verificate nel 16 % dei casi. Questo non differisce molto dall'11 % di valori scartati per lo standard n. 1 dello studio dell'IAGC, se si tien conto della differenza dei criteri applicati. Un esame dei nostri dati e di quelli di Ellis autorizza il sospetto che la frazione di deviazioni non normali possa essere fino al 30 %. Non si può andare oltre in questa sede, giacchè farlo richiederebbe una discussione analitica dei risultati e dei metodi che non rientra nei limiti di un lavoro d'orientamento come questo.

#### *Interferenze*

Sono stati verificati gli effetti delle interferenze dei cloruri e dello ione ferrico citate in letteratura per metodi simili (DAVISON e

TABELLA 5

Interferenza dello ione  $\text{Cl}^-$  sull'assorbanza di una soluzione di 5 ppm  $\text{N-NO}_3$

ppm $\text{Cl}^-$ aggiunte	assorbanza	errore rel. %
0	0.329	--
25	0.308	- 6
50	0.298	-10
100	0.286	-13
200	0.281	-15
500	0.266	-19
1000	0.252	-23
2000	0.250	-24
3000	0.250	-24

WOOF, 1979) e segnalate anche dalla Hach per il *NitraVer V*<sup>®</sup>. Come si può vedere nella tabella 5, l'interferenza negativa dei cloruri diviene del 10 % intorno a 50 ppm  $\text{Cl}^-$  e va crescendo con la concentrazione fino a stabilizzarsi intorno alle 1000 ppm  $\text{Cl}^-$  sul valore del 25 %.

Nella pratica si può ovviare a quest'interferenza aggiungendo alle soluzioni di riferimento una quantità di  $\text{Cl}^-$  simile a quella contenuta nei campioni oppure aggiungendo tanto agli standards come ai campioni 1000 ppm  $\text{Cl}^-$ .

Lo ione  $\text{Fe}^{3+}$  produce invece una sensibile interferenza positiva già a livelli di poche ppm, come risulta dalla tabella 6.

Si potrà procedere a passare il campione attraverso resine a scambio cationico per ovviare a quest'ultima interferenza, che comunque non è grave, dato che raramente il ferro è presente nelle acque naturali in quantità superiori a qualche ppm.

Abbiamo constatato che il pH del campione nell'intervallo tra 2 e 11 non influenza sostanzialmente i risultati della determinazione, anche se è preferibile operare con pH vicini alla neutralità.

\* \* \*

In vista delle conclusioni per cui il metodo, pur essendo rapido, appare valido anche come metodo di laboratorio, vale la pena di osservare che, benché i tempi di riduzione

TABELLA 6

Interferenza dello ione  $\text{Fe}^{3+}$  sull'assorbanza di una soluzione di 5 ppm  $\text{N-NO}_3$

ppm $\text{Fe}^{3+}$ aggiunte	assorbanza	errore rel. %
0	0.327	--
4	0.366	+ 12
20	0.514	+ 57
30	0.696	+112

e sviluppo del colore da noi raccomandati siano più lunghi di quelli indicati dalla Hach per il *NitraVer V*<sup>®</sup>, ciò non altera la durata del tempo d'analisi ai fini pratici. Noi riteniamo che con una razionale organizzazione delle operazioni analitiche sia raggiungibile un ritmo di 30-40 determinazioni l'ora, indipendentemente dal sistema d'agitazione scelto. Questo è paragonabile ai ritmi di lavoro dei metodi automatici.

A questo proposito la nostra analisi dell'organizzazione delle operazioni e dei tempi indica che i vantaggi dell'uso del *NitraVer V*<sup>®</sup> potrebbero venir mantenuti anche utilizzando procedure automatiche, con il conseguente risparmio di impegno di tempo dell'operatore.

## Conclusioni

Dai risultati ottenuti si possono evidenziare le seguenti conclusioni:

a) l'intervallo di applicazione ottimale di questo metodo va da 1 a 10 ppm  $\text{N-NO}_3$  e copre buona parte delle concentrazioni presenti nelle acque naturali, eventualmente ricorrendo a modeste diluizioni del campione;

b) la sensibilità raggiungibile è di 0,1 ppm  $\text{N-NO}_3$ , sufficiente per le applicazioni geochimiche;

c) prove di riproducibilità danno un coefficiente di variazione di circa il 3 %;

d) confronti tra laboratori diversi danno una stima d'esattezza del 10-15 %; differenze totali del 20-30 % tra laboratori comprendono errori sistematici, che in linea di principio dovrebbero potersi eliminare, messi in evidenza ma non analizzati in questo lavoro;



e) lo ione  $\text{Cl}^-$  interferisce in modo significativo a concentrazioni superiori a 50 ppm, lo ione  $\text{Fe}^{3+}$  interferisce già a livello di poche ppm, ma è possibile eliminare entrambi tali effetti.

Per le considerazioni di cui sopra il metodo appare veloce, valido e particolarmente adat-

to ad una larga applicazione per analisi di acque naturali a scopo geochimico.

*Ringraziamento.* — Si ringrazia il Prof. FRANCO TONANI, dell'Università di Palermo, per la revisione critica del manoscritto.

Lavoro eseguito con il contributo finanziario del M.P.I. e del C.N.R. - Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti - Firenze.

## BIBLIOGRAFIA

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. (1971) - *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 13<sup>th</sup> ed., APHA, Washington.
- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F. (1980) - *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 15<sup>th</sup> ed., APHA, Washington.
- BOLTZ D.F. (1958) - *Colorimetric determination of non metals*. Interscience, New York.
- DAVISON W., WOOF C. (1979) - *Interference studies in the batch determination of  $\text{NO}_x$  in freshwater by reduction with Cd to  $\text{NO}_2$* . *Analyst*, 104, 385-390.
- ELLIS A.J. (1976) - *The I.A.G.C. interlaboratory water analysis comparison programme*. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 40, 1359-1374.
- HACH CHEMICAL COMPANY (1979) - *Water analysis handbook*. Hach Ed., Loveland Co. (USA).
- KOLTHOFF I.M., ELVING P.J., SANDELL E.B. (1961) - *Treatise on analytical chemistry*. Interscience, New York, Part II, vol. 5, pp. 268-279 e 303-305.
- KOLTHOFF I.M., ELVING P.J., STROSS F.H. (1971) - *Treatise on analytical chemistry*. Interscience, Wiley, New York, Part III, vol. 2, pp. 379-381 e 497-500.
- NYDAHL F. (1976) - *On the optimum conditions for the reduction of nitrate by cadmium*. *Talanta*, 23, 349-357.
- PAVELKA F. (1954) - *Microanalisi*. Cya, Firenze, vol. I.
- SAWICKI E., STANLEY T.W., PFAFF J., D'AMICO A. (1963) - *Comparison of 52 spectrophotometric methods for the determination of nitrite*. *Talanta*, 10, 641-655.
- YOU DEN W.J. (1955) - *Statistical methods for chemists*. John Wiley, New York.