

**AZOTO AMMONIACALE
MEDIANTE TEST IN CUVETTA
M.U. 2363:09 Procedimento A
(determinazione diretta senza distillazione)**

*Esperienza e criticità nella messa a punto e
validazione*

a cura di:

Roberto Messori, Adriano Fava

Arpa Emilia–Romagna - Sezione di Reggio Emilia

Campo di Applicazione

Il metodo deve essere applicato alle acque superficiali e sotterranee della Rete Regionale di Monitoraggio (Direttiva 2000/60)

D.M. 14 aprile 2009, n. 56: Regolamento recante «Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle

D.Lgs 16 marzo 2009, n. 30: Attuazione direttiva 2006/118/CE, relativa a protezione acque sotterranee

D.M. 8 novembre 2010, n. 260: Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali

Il metodo è appropriato ?

LIM_{eco}

LIM_{eco}: Livello di Inquinamento dai Macrodescrittori per lo stato ecologico. Utilizzato per derivare le classi di qualità di un'acqua corrente, nel quale vengono integrati in un solo descrittore i seguenti parametri chimici:

- Ossigeno disciolto (100 - % di saturazione)
- **Azoto ammoniacale N-NH₄**
- Azoto nitrico N-NO₃
- Fosforo totale

Soglie per l'assegnazione dei punteggi ai singoli parametri per ottenere il punteggio LIM _{eco}						
		Livello 1	Livello 2	Livello 3	Livello 4	Livello 5
	Punteggio da attribuire a singolo parametro	1	0,5	0.25	0.125	0
Parametro (macrodescrittore)						
100-O ₂ % sat.	Soglie	≤ 10	≤ 20	≤ 40	≤ 80	> 80
N-NH₄ (mg/L)		< 0.03	≤ 0.06	≤ 0.12	≤ 0.24	>0.24
N-NO ₃ (mg/L)		< 0.6	≤ 1.2	≤ 2.4	≤ 4.8	>4.8
Fosforo totale (µg/L)		< 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	>400

Validazione del Metodo

Parametri di validazione - 2 operatori - un campione di acq. superficiale con bassissimo contenuto di NH_4 con l'aggiunta di 3 concentrazioni note di NH_4 scelte in modo da coprire il campo di applicazione di più interesse dal punto di vista delle normative vigenti:

- ✓ Acqua Superficiale + SPIKE 0.050 mg/L (NH_4) ovvero 0.039 mg/L (N- NH_4)
- ✓ Acqua Superficiale + SPIKE 0.200 mg/L (NH_4) ovvero 0.156 mg/L (N- NH_4)
- ✓ Acqua Superficiale + SPIKE 1.000 mg/L (NH_4) ovvero 0.778 mg/L (N- NH_4)

La stima dell'incertezza composta U_c è stata ricavata con *l'approccio metrologico* considerando i seguenti contributi:

- Incertezza ripetibilità;
- Incertezza Materiale di Riferimento e relative diluizioni;
- **Incertezza della retta di taratura strumentale;**
- Incertezza volume di campione.

L'incertezza estesa (U_e), ad un livello di probabilità del 95%, approssimando il fattore di copertura a 2, è stata calcolata applicando la formula: $U_e = 2 \times U_c$

Validazione del Metodo

Stima dell'incertezza → approccio Metrologico

E' stato adottato l'approccio metrologico per i seguenti motivi:

L'unico dato di S_R riportato dal metodo si riferisce ad una concentrazione intorno a 20 mg/L.

I dati di S_R di alcuni circuiti si riferiscono a livelli di concentrazione compresi fra 0.6 – 1 mg/L di NH_4 .

Validazione del Metodo

Criticità Incertezza della retta di taratura strumentale

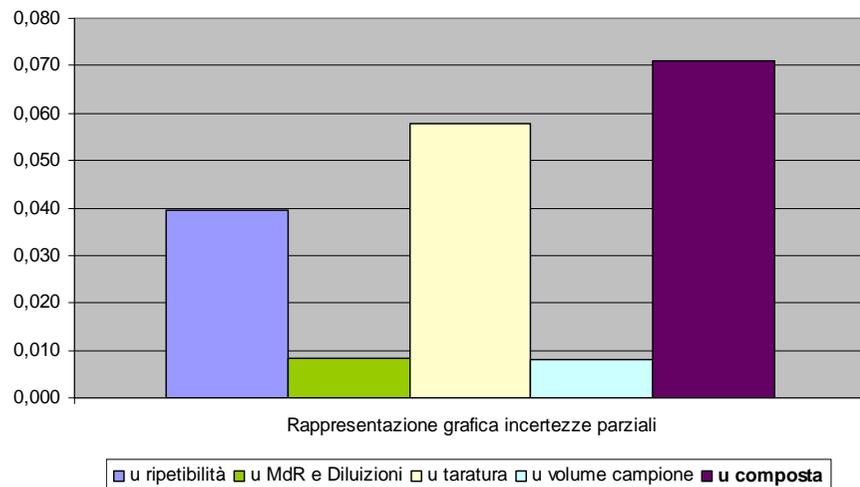
Criticità: *I dati della retta "inserita" nello strumento sono inaccessibili*

Incetezza della retta di taratura strumentale è stata stimata mediante le consuete metodologie basandosi sui risultati dei tre campioni che devono essere utilizzati per la conferma della taratura dello spettrofotometro (dove è necessario definire quale criterio di accettabilità: $\pm 10\%$?).

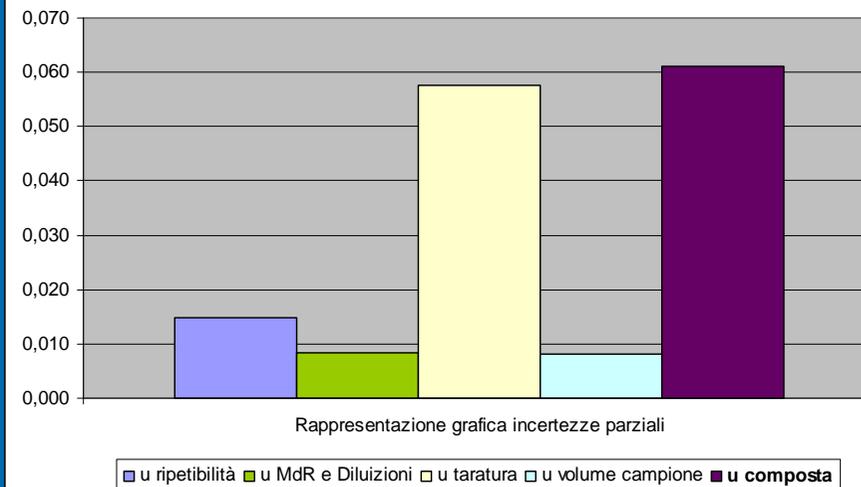
Rilievo: *in questo caso l'incetezza deve essere "legata" al criterio di accettabilità di cui sopra*

Validazione del Metodo

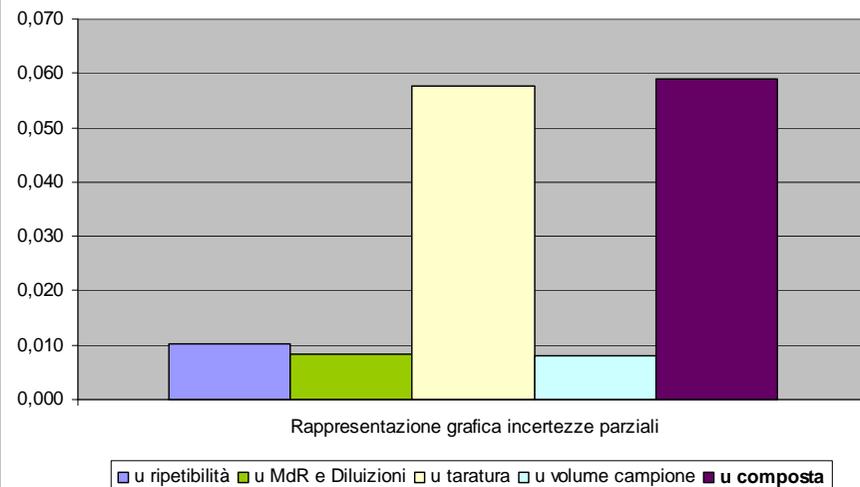
Concentrazione 50 µg/L NH4



Concentrazione 200 µg/L NH4



Concentrazione 1000 µg/L NH4



Validazione del Metodo

Buona correlazione lineare fra Ue e concentrazione ($r^2=0.9999$), per cui si assume che l'incertezza estesa, su tutto il campo di applicazione, sia calcolata con la funzione:

$$Ue = a * c + b$$

dove:

c = concentrazione ammonio,

a e b = costanti della retta di regressione

e in questo caso è risultata:

$$Ue \text{ (mg/L N-NH}_4\text{)} = 0,0915 * c + 0,0009$$

ovvero

➤ N-NH₄ 0.039 mg/L

Ue = 0.006 mg/L (N-NH₄)

➤ N-NH₄ 0.156 mg/L

Ue = 0.019 mg/L (N-NH₄)

➤ N-NH₄ 0.778 mg/L

Ue = 0.093 mg/L (N-NH₄)

Validazione del Metodo

Dati Laboratorio	Valore 0.039 mg/L (N-NH ₄)	Valore 0.156 mg/L (N-NH ₄)	Valore 0.778 mg/L (N-NH ₄)
CVR%	3.9	1.5	1.2

Dati Metodo	Valore 0.026 mg/L (N-NH ₄)	Valore 0.197 mg/L (N-NH ₄)	Valore 0.772 mg/L (N-NH ₄)
CVR%	3.5	2.2	1.8

Limite di Quantificazione = 0.016 mg/L (N-NH₄)

Trattamento Interferenze

Prospetto 1 – Ioni Interferenti

Ione	CMT (mg/l)
Cl^- , SO_4^{2-}	1000
K^+ , Na^+ , Ca^{2+}	500
NO_3^- , CO_3^{2-} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr (VI) , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}	50
Fe^{2+}	25
Sn^{2+}	10
Pb^{2+}	5
Ag^+	2

Trattamento Interferenze

ACQUE SUPERFICIALI

Al fine di verificare la reale presenza degli interferenti citati nel Prospetto 1 del metodo M.U. 2363:09 sono stati valutati i dati della Rete Regionale di Monitoraggio della Regione Emilia - Romagna nel triennio 2007 – 2009.

Il numero delle stazioni è 180.

I risultati sono presentati suddivisi per famiglie.

Trattamento Interferenze

MACROELEMENTI

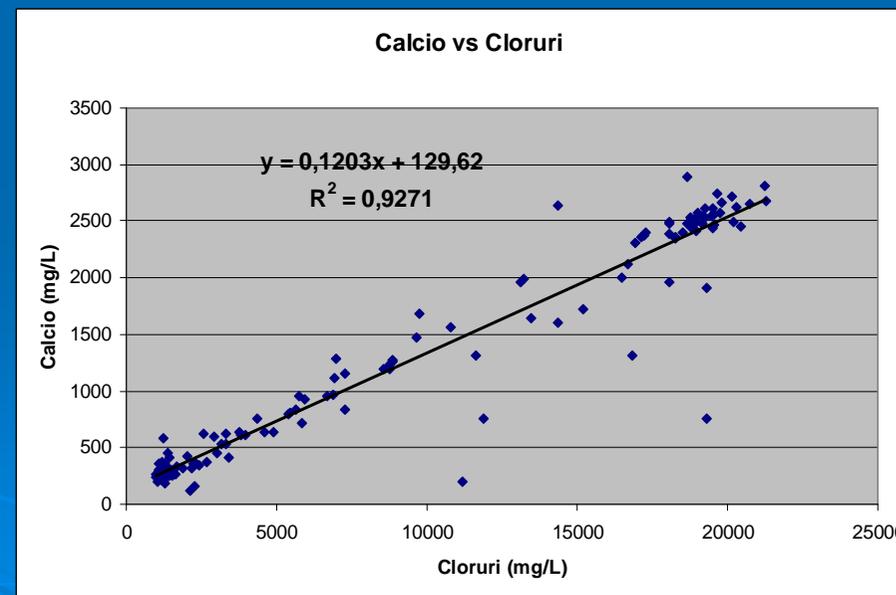
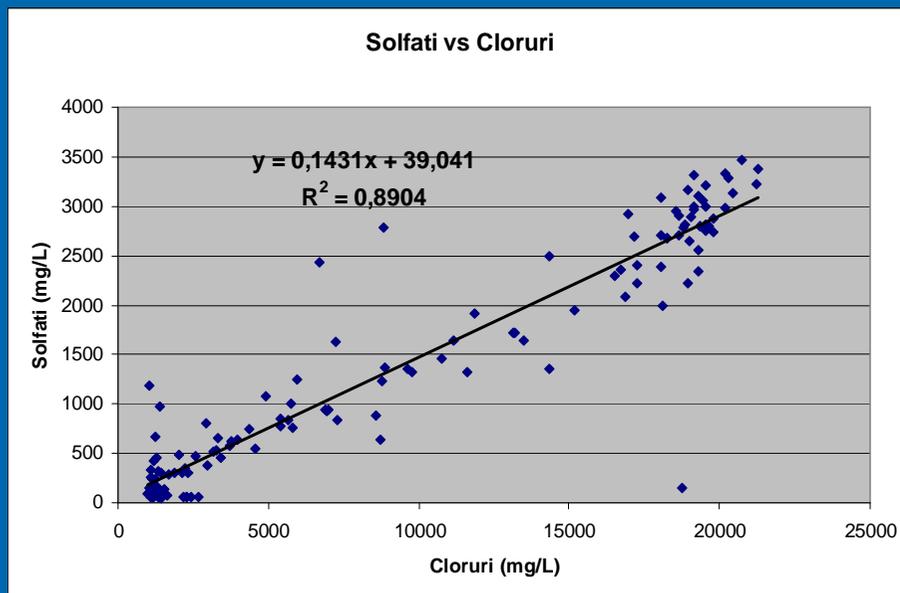
Cloruro, solfato e durezza sono monitorati. Calcio, magnesio, sodio e potassio non sono oggetto di monitoraggio. I valori di calcio sono stati stimati attraverso il parametro durezza.

	Cloruro	Solfato	Calcio
N° dati considerati	5671	5671	5675
Concentrazione Massima Tollerabile (CMT) (mg/L)	1000	1000	500
Valore massimo riscontrato (mg/L)	21300	3461	2884
N° valori > CMT	134	70	91
% valori > CMT	2.4	1.2	1.6

Parametro indicatore lo **ione cloruro** Le stazioni con superamenti della CMT sono ubicate su *canali artificiali di scolo e/o a valle di scarichi termali e/o nelle vicinanze del mare*. Correlazione significativa fra cloruro e solfato, e cloruro e calcio quando si considerano i valori di cloruro superiori a 1000 mg/L.

Trattamento Interferenze

MACROELEMENTI



Trattamento Interferenze

MACROELEMENTI

Legame di matrice fra i diversi parametri e che coinvolge anche altri ioni non monitorati quali sodio, magnesio e potassio.

Trattamento:

❖ **Diluire in modo da ricadere al di sotto delle CMT ma con concentrazioni finali di ammonio superiori a 0.05 mg/L;**

❖ **Caratterizzare la stazione una tantum, attraverso l'analisi dei macrocomponenti (calcio, sodio, magnesio, potassio, cloruro, solfato e bicarbonato) preparando una soluzione salina di composizione paragonabile. Questa soluzione deve essere utilizzata per la preparazione dei Materiali di Riferimento secondari utilizzati nella curva di taratura, ovvero per il controllo della stessa (Standard Methods 4500-NH3 F. Phenate Method, APHA, AWWA, WEF, 1998).**

Trattamento Interferenze

METALLI PESANTI

	Cromo	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Zinco
N° dati considerati	2625	2607	2624	2684	2624	2607
Concentrazione Massima Tollerabile (CMT) (mg/L)	50	50	50	5	50	50
Valore massimo riscontrato (mg/L)	0.018	0.012	0.127	0.050	0.630	5.82

Cromo, mercurio, nichel, piombo, rame e zinco, vista la significativa differenza fra CMT e Valore Massimo riscontrato nel triennio 2007-2009, si ritiene di non dovere procedere ad una valutazione dell'interferenza di tali elementi.

Cobalto (CMT: 50 mg/L), *argento* (CMT: 2 mg/L), *ferro* (CMT: 25 mg/L) e *stagno* (CMT: 10 mg/L), è necessario puntualizzare che non sono stati oggetto di monitoraggio in quanto, dalle analisi delle pressioni in Regione Emilia-Romagna, non sono emersi scarichi significativi di tali sostanze per cui non sono prevedibili concentrazioni significative nelle acque superficiali.

Trattamento Interferenze

Nitrati

Sono state condotte prove, per valutare l'interferenza dello ione NO_3 , mediante aggiunte standard di nitrato, via via maggiori, ad una soluzione a concentrazione nota in NH_4 .

I risultati sono riportati nella seguente tabella.

Concentrazione finale NO_3 (mg/L)	Concentrazione attesa NH_4 ($\mu\text{g/L}$)	Concentrazioni riscontrate NH_4 ($\mu\text{g/L}$)	NH_4 recupero %
0	200	212 - 190	106.0 - 95.0
25	200	207 - 191	95.5
50	200	206 - 199	103.5 - 99.5
100	200	206 - 195	103.0 - 97.5
150	200	198	103.0 - 99.0
250	200	198	99.0

Trattamento Interferenze

Nitrati

Il campione con assenza di nitrato oscilla entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

I campioni con presenza di nitrato oscillano nello stesso intervallo.

I risultati dimostrano che, a differenza di quanto enunciato nel Prospetto 1 del metodo, non vi sono interferenze significative almeno fino a 250 mg/L di NO_3 .

Trattamento: diluire opportunamente in modo da ricadere al di sotto dei 250 mg/L di NO_3 (le concentrazioni finali di ammonio dovrebbero essere superiori a 0.05 mg/L).



grazie
dell'attenzione