

*c.n.r. istituto di ricerca sulle acque*  
**Metodi analitici**  
**per le acque**  
*notiziario*

ISSN: 0392-1425

Anno 2 - N. 1/2

Gennaio/Aprile 1982

- Studio per un'ipotesi di metodo potenziometrico per la determinazione dell'azoto nitroso (L. Campanella, R. Morabito e L. Sorrentino)
- "Master Analytical Scheme". Seminario di W. Garrison dell'EPA sulla separazione e determinazione di sostanze organiche in acqua
- Indice generale del manuale "Metodi Analitici per le acque"

- *Study for an ipotesis of potentiometric method for the determination of nitrite (L. Campanella, R. Morabito e L. Sorrentino)*
- *The Master Analytical Scheme. A seminar of W. Garrison of EPA on separation and determination of organic substances in water*
- *General Index for "Metodi Analitici per le Acque" Manual*



La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:  
C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

notiziario

ISSN 0381-1321

Gennaio/Aprile 1982

Anno 2 - N. 12

- Study for an iodine potentiometric method for the determination of nitrite  
(L. Campanella, R. Morabito e L. Somenzi)
- "Master Analytical Scheme", Seminario di W. Garrison dell'EPN sulla separazione e de-  
terminazione di sostanze organiche in acqua
- Indice generale del manuale "Metodi Analitici per le acque"
- Study for an iodine potentiometric method for the determination of nitrite  
(L. Campanella, R. Morabito e L. Somenzi)
- The Master Analytical Scheme. A seminar of W. Garrison of EPA on separation and deter-  
mination of organic substances in water
- General index for "Method Analytical per le Acque" Manual

**STUDIO PER UN'IPOTESI DI METODO POTENZIOMETRICO PER LA DETERMINAZIONE DELL'AZOTO NITROSO (\*)**Luigi Campanella, Roberto Marabito e Lorenzo Sorrentino  
Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma**Riassunto**

Alla ricerca di metodi sempre più rapidi e selettivi e comunque alternativi in un recente passato in varie sedi di ricerca e di controllo è stata presa in considerazione l'ipotesi di adottare per la determinazione dei nitriti nelle acque un elettrodo ione selettivo del tipo a diffusione gassosa disponibile in commercio. Con tale ipotesi hanno contrastato da un lato un certo scetticismo nei confronti degli elettrodi ione selettivi, peraltro non giustificabile in assoluto, e dall'altro la scarsa conoscenza che dell'elettrodo in questione si ha sulla base delle informazioni fornite dal manuale della ditta costruttrice e da lavori disponibili in bibliografia. Si è pertanto ritenuto utile, in una prospettiva futura di impiego di questo elettrodo in un metodo IRSA, di caratterizzarne tutti i suoi aspetti. La migliore conoscenza dello strumento presumibilmente aiuterà a saperlo impiegare meglio, e ad esaltarne le potenzialità analitiche, sapendone al contempo valutare i limiti. Tale caratterizzazione, oltre a determinare le grandezze caratteristiche dell'elettrodo (pendenza, tempo di risposta, intervallo di linearità, riproducibilità, accuratezza, interferenza) è finalizzata anche alla definizione del più corretto metodo di impiego, con particolare riferimento alle situazioni di condizionamento, "riposo", operazione ed ai sintomi di inefficienza.

**Summary**

*In this paper a full characterization of a commercial nitrite selective electrode is performed both from the common parameters point of view (slope, selectivity, minimum detection limit, accuracy, precision) and from the most practical aspects such as conditioning, operating and rest conditions, aging, damages, experimental expedients. The aim is to let know a potential mean of great interest for a rapid nitrite determination, at the same time pointing out problems and limits.*

**1. Generalità****1.1. I nitriti nelle acque**

La presenza di nitriti in un'acqua viene considerata indice di inquinamento in quanto essi rappresentano uno stadio intermedio della ossidazione dell'ammoniaca. Così anche una quantità minima di nitriti in un'acqua superficiale, può indicare un inquinamento proveniente da un liquame grezzo o trat-

(\*) Lavoro svolto col contributo del CNR nell'ambito del Progetto Finalizzato "Promozione delle Qualità dell'Ambiente - Sottoprogetto Acqua".

tato in modo imperfetto, specialmente quando le acque presentino valori dell'azoto e dei cloruri in aumento.

Inoltre i nitriti vengono spesso addizionati alle acque come inibitori di fenomeni di corrosione e per ciò possono essere presenti in acque superficiali provenienti da scarichi industriali in concentrazione molto elevata.

### 1.2. Analisi della bibliografia sulla determinazione dell'azoto nitroso

Dei molti metodi di determinazione del nitrito che sono stati proposti in tempi più o meno recenti, quello colorimetrico, detto di Griess-Ilosvay, si è dimostrato il più specifico, sensibile ed accurato, particolarmente per campioni acquosi e di estratti di suolo. Tale metodo è fondato sulla ben nota reazione dello ione nitrito con una ammina primaria in ambiente acido, con formazione di un sale di diazonio intermedio, il quale dopo copulazione con un composto aromatico, contenente un sostituente amminico od ossidrilico, forma un colorante azoico che può essere determinato fotometricamente.

A partire da tale schema fondamentale è stato elaborato un gran numero di varianti nella scelta dei reagenti più opportuni, sia per la reazione di diazotazione che per quella di copulazione: così la reazione di Griess-Ilosvay nella sua versione originale, assunta anche come base per il metodo ufficiale proposto dal manuale dell'IRSA (1), prevede la diazotazione dell'acido solfanilico (4-amminobenzensolfonico) e la successiva copulazione con l' $\alpha$ -naftilammina (1-amminonaftalene), ma è tuttavia possibile rinvenire in letteratura la discussione di un gran numero di risultati ottenuti tanto con i reagenti citati sopra (2,3,4), quanto con reattivi diversi di cui ricordiamo alcune coppie:

Acido solfanilico + N-1-naftiletilendiammina	(5)
p-Amminoacetofenone + m-Fenilendiammina	(6)
2(4-Amminosolfanilamido)tiazolo + $\alpha$ -Naftolo	(7)
Solfanilammide + N-1-naftiletilendiammina	(8,9)
p-Nitroanilina + 8-Chinolina	(10)

Sulla efficacia di tali alternative non è facile avere dati precisi: ciascuna si applica generalmente a differenti campi di concentrazione di nitrito. Così mentre per la combinazione di Griess viene indicato come intervallo esplorabile direttamente quello compreso tra  $2 \cdot 10^{-3}$  e  $2 \cdot 10^{-2}$  ppm, si può in alcuni casi scendere a livelli inferiori (8,9) fino ad un limite di rilevabilità di  $4 \cdot 10^{-4}$  ppm.

Il metodo di diazotazione-copulazione non presenta un elevato numero di interferenze, tuttavia bisogna ricordare quelle attribuite agli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  ed  $\text{Hg}^{2+}$ , frequentemente usati come inibitori dell'attività batterica in estratti di suoli. Il  $\text{Cu}^{2+}$  infatti è in grado di catalizzare la decomposizione dei sali di diazonio, determinando errori per difetto laddove, al contrario, la presenza di  $\text{Hg}^{2+}$  provoca errori per eccesso.

Il colorante azoico ottenuto tramite l'impiego del reattivo di Griess può anche essere determinato mediante spettrofotometria Raman: poiché in questo caso l'aggiunta di NaSCN provoca un elevato decremento del disturbo di fondo, si ottiene un'estensione dell'intervallo di applicabilità che risulta ora compreso tra  $5 \cdot 10^{-4}$  e 0.15 ppm di nitrito.

Alla determinazione fotometrica si prestano inoltre svariate altre reazioni che portano alla formazione di composti attivi per lo più nelle regioni dell'ultravioletto e del visibile. Nell'UV assorbono: il

complesso che si ottiene per reazione del nitrito con il 2,7 diammino-fluorene in ambiente acido per acido cloridrico ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) (12), quello fra nitrito e 3,6 diamminoacridina, ancora in ambiente di acido cloridrico ( $\text{pH} = 1$ ) ( $\lambda = 330 \text{ nm}$ ) (13) e ancora quello fra nitrito e resorcinolo-cloruro di zirconio ( $\lambda = 347 \text{ nm}$ ) (14). Prodotti colorati, ed attivi pertanto nella regione del visibile, si ottengono invece per reazione del nitrito in ambiente acido con:

2-Mercaptoetanol	(15)
Acido cromotropico	(16)
o-Toluidina	(17)
2,5-Diidrossicumarina	(18)

Per tutti i metodi fin qui elencati risulta possibile definire un intervallo di applicabilità compreso complessivamente tra 0.1 e 5 ppm di nitrito.

Sono anche possibili determinazioni fotometriche indirette del nitrito: in un caso può sfruttarsi la ossidazione del nitrito a nitrato in acido solforico 0.5 M, ad opera del Cerio (IV). L'eccesso di questo viene determinato fotometricamente dopo formazione di una specie, colorata in rosso, in seguito alla reazione con cloridrato di promazina (19). Poiché inoltre tanto il nitrato che il nitrito possono essere facilmente ridotti, in maniera quantitativa ed a temperatura ambiente, ad idrossilammina ad opera del Cromo (II) in soluzione di acido cloridrico, possono realizzarsi misure dell'assorbanza della soluzione finale di Cromo (II) e Cromo (III) e tramite taratura si può risalire alla concentrazione iniziale del nitrito; il metodo non consente tuttavia di discernere tra nitrito e nitrato (20).

Sempre indirettamente la determinazione del nitrito può avvenire misurando fotometricamente, con 4-amminoantipirina, l'eccesso di difenilfosfito dopo reazione di mononitrosazione del difenilfosfito in un mezzo acido. Il nitrato può, in identiche condizioni, reagire con il difenilfosfito per dare un composto finale mononitrato, ma questa reazione richiede tempi molto più lunghi che non la nitrosazione, ed un tempo di induzione di 110 minuti a  $60^\circ\text{C}$ . Nessuno dei tre metodi indiretti qui sopra esposti consente l'esplorazione di un intervallo di concentrazione più esteso di una decade (1-10 ppm).

Infine il nitrito può ancora essere determinato fotometricamente (nell'intervallo di concentrazione  $5 \cdot 10^{-4} - 10 \text{ ppm}$ ) sulla base dell'azione cinetica che esso esercita sull'indebolimento del colore di una soluzione di Ferro (III) e tiocianato in acido nitrico in presenza di ioduri. Il metodo presenta tuttavia l'interferenza di Ag (I) e Hg (I e II),  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{CN}^-$ , se presenti in concentrazione maggiore di 0.1 ppm (22).

I nitriti possono anche essere determinati per via cromatografica. In proposito vale la pena ricordare un metodo su strato sottile, in cui su lastra attivata a  $120^\circ\text{C}$  per due o tre ore, si fa sviluppare un cromatogramma a temperatura ambiente usando una miscela di butanolo, piridina ed ammoniaca in acqua al 25% in rapporto 1:2:1; le macchie formate sono evidenziate per aggiunta di solfanilammide in acido cloridrico ed, in seguito, benzaldeide e fenilidrazone in piridina, con formazione di un colorante azoico rosso. Le interferenze dovute al Fe (III) ed al Cr (III) possono mascherarsi per aggiunta di EDTA (23).

La diazotazione della p-bromoanilina seguita dalla reazione con cloruro di rame in acido cloridrico e conseguente formazione del p-clorobromobenzene può essere utilizzata a fini analitici, determinando questo composto per via gascromatografica mediante l'utilizzo di un rivelatore a cattura di elettroni (24,25).

Con analogo procedimento si può produrre l'1-bromo-3,4-diclorobenzene, dopo aver aggiunto cioè

bromuro di rame al campione in esame per il contenuto in nitrito e dopo averlo dibattuto con la 3,4-dicloroanilina. Sulla fase organica, dopo separazione, ed usando l'1-bromo-4-clorobenzene come standard interno, si esegue il gascromatogramma. L'area del picco corrispondente al prodotto della reazione citata è direttamente proporzionale al contenuto in nitrito nell'intervallo  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  ppm (26). Entrambe le reazioni citate sono esenti da interferenze di rilievo se si esclude, per il secondo, quella dovuta alla presenza di cloruri.

L'applicazione della cromatografia per scambio ionico presenta notevoli vantaggi, dovuti principalmente ai bassi costi e alla elevata accuratezza (27), ma non è tuttavia esente da difficoltà che insorgono dall'eventuale carenza di controllo sul sistema di colonne (28). È infatti possibile che proprio attraverso la resina cationica si realizzi l'ossidazione incontrollata del nitrito a nitrato. Infine si ricorda che elevate prestazioni possono ottenersi da una determinazione mediante HPLC, utilizzando una soluzione 0.1 M di solfato di potassio tamponata con TRIS (pH 7) come eluente. In queste condizioni si può separare il nitrito dal nitrato ed usando un rivelatore UV si può scendere ad un limite di circa un ppm (29).

Sono presenti in letteratura anche diversi lavori nei quali vengono applicati, con alterna fortuna, i metodi elettrochimici alla determinazione quantitativa del nitrito. Tra questi la polarografia differenziale ad impulsi presenta i noti vantaggi della estrema rapidità ed accuratezza. Con essa si può sfruttare la reazione rapida e quantitativa, in ambiente acido, tra nitrito e difenilammina utilizzando ioni  $\text{SCN}^-$  come catalizzatore. Si può anche utilizzare l'effetto di incremento sull'intensità della corrente di picco dell'itterbio ad opera del nitrito stesso. L'effetto viene ugualmente rilevato in presenza di nitrato. Presumibilmente pertanto il metodo non consente la possibilità di distinguere tra i due anioni.

Ancora operando in condizioni polarografiche è possibile localizzare un'onda, di altezza proporzionale alla concentrazione del nitrito nell'intervallo di concentrazione 2.3-46 ppm, per un potenziale applicato di 0.6 V rispetto ad un anodo di argento (32).

Per proseguire con le determinazioni polarografiche si ricordi che l'acido 1-ammino-2-naftol-4-solfonico pur essendo inattivo polarograficamente nell'intervallo di pH 0.8-12, può tuttavia essere facilmente ossidato dal nitrito in un pH compreso tra 1.5 e 3, dando un prodotto in grado di produrre una sensibile onda polarografica, in corrente alternata. Il metodo è soggetto all'interferenza di  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ , Mo (VI), Cr (III e VI), Fe (III) ed  $\text{SO}_3^{2-}$  (33).

Se all'elettrodo a goccia di mercurio, usato in polarografia, si sostituisce quello stazionario di Kemulla, si può localizzare a -1.65 V vs ECS in soluzione di nitrito, tamponata alcalina e resa 0.1 millimolare in Cr (VI), un picco corrispondente alla riduzione del nitrito. La relazione concentrazione di nitrito-altezza del picco è lineare nell'intervallo 0.46-46 ppm (34).

Per via volumetrica è possibile determinare il nitrito per reazione diretta con acido ascorbico, in ambiente di acido fosforico 9-12 M usando specifici indicatori redox (35), o mediante titolazione con acido solfamminico e rilevamento potenziometrico del punto finale (36).

Si rammenta che sulla reazione tra acido nitroso ed acido solfamminico è anche basata la determinazione entalpimetrica del nitrito (37,38).

Per concludere questa rassegna bibliografica sulla determinazione dei nitriti, devono essere qui riportati i metodi potenziometrici che impiegano un elettrodo ione-selettivo.

In particolare Guilbault (39) ha messo a punto un elettrodo ad enzima basato sull'azione riducente

della nitrito-riduttasi sul nitrito con formazione dello ione ammonio che viene poi determinato. Tabatabai e Cathelain (40,41) hanno studiato il comportamento di un elettrodo a membrana a diffusione gassosa, nella determinazione del nitrito in acque di differente provenienza ed in estratti dal terreno, mentre Tuhtar et coll. (42) hanno tentato di estendere l'applicazione dello stesso elettrodo all'analisi ambientale più in generale. Le informazioni che derivano da questi lavori sono scarse ed in qualche caso contraddittorie.

Alla ricerca in generale di metodi sempre più rapidi e selettivi, o comunque alternativi, in un recente passato, in varie sedi di ricerca e di controllo, è stata presa in considerazione l'ipotesi di adottare per la determinazione dei nitriti nelle acque un elettrodo ione selettivo del tipo a diffusione gassosa disponibile in commercio. Tale ipotesi ha trovato difficoltà applicative sulla base della scarsa conoscenza delle caratteristiche di impiego e di funzionamento dell'elettrodo. In tal senso anche le pubblicazioni scientifiche disponibili e lo stesso manuale fornito dalla ditta costruttrice sono piuttosto carenti e comunque tali da non consentire una conoscenza tanto approfondita dello strumento a disposizione da poterne valorizzare le potenzialità, in relazione alla praticità, semplicità, rapidità di impiego, tenendone allo stesso tempo nel giusto conto i limiti.

Con tali ipotesi ha contrastato anche un certo scetticismo nei confronti degli elettrodi ione selettivi, peraltro non giustificabile in assoluto.

Con tale premessa il presente studio intende venire incontro a questa esigenza conoscitiva; non vuole cioè essere una proposta definitiva di metodo ma la messa a punto e la caratterizzazione di uno strumento, l'elettrodo ione selettivo, con la prospettiva, resa più concreta dalla sua più completa conoscenza, di poterlo impiegare in un prossimo futuro per la determinazione dei nitriti nelle acque. Tale elettrodo è, come si è detto, del tipo a diffusione gassosa ed è basato sulla trasformazione dei nitriti in ossidi di azoto gassosi attraverso un'acidificazione del mezzo e sulla misura della pressione parziale di tali gas nella soluzione, come grandezza proporzionale alla concentrazione del nitrito da determinare; tale misura si effettua sulla base della variazione del pH che si produce al di là di una membrana selettiva, per effetto della diffusione gassosa, attraverso essa, degli ossidi prodotti.

## 2. Parte sperimentale

La caratterizzazione di un elettrodo indicatore a membrana si effettua attraverso i seguenti parametri:

- 1) Pendenza e taratura
- 2) Intervallo di linearità
- 3) Tempo di risposta
- 4) Riproducibilità
- 5) Accuratezza
- 6) Costanti di selettività e interferenze

### 2.1. Pendenza e taratura

La risposta del potenziale di un elettrodo indicatore, alla presenza in soluzione di una certa specie, risponde all'espressione generale:

$$E = a + S \log a$$

$a$  rappresenta l'attività della specie della quale l'elettrodo è indicatore (mantenendo costante la forza ionica mediante l'impiego di un opportuno tampone è possibile discutere in termini di concentrazione),  $S$  è chiamata pendenza ed assume il valore teorico di  $\frac{59.5}{n}$  mV per decade di attività (dove  $n$  è la carica dello ione). Detta pendenza sarà tanto più elevata, quanto più l'elettrodo è sensibile, cioè le variazioni di segnale sono elevate a parità di variazioni di concentrazione.

Sono state preparate per la determinazione di  $S$ , soluzioni standard di nitrito a concentrazioni:  $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M,  $10^{-3}$  M,  $4 \cdot 10^{-4}$  M,  $10^{-4}$  M,  $4 \cdot 10^{-5}$  M,  $10^{-5}$  M, e si è misurato il potenziale dell'elettrodo indicatore in queste soluzioni. Riportando il valore di potenziale ( $E$ ), in funzione della concentrazione di nitrito, si ottiene una retta la cui pendenza rappresenta il valore cercato. La taratura va effettuata sempre prima dell'uso dell'elettrodo, ed è preferibile che le soluzioni standard di nitrito siano preparate quanto più di fresco è possibile, meglio al momento della taratura, per evitare eventuali perdite di nitrito.

La pendenza dell'elettrodo varia nel tempo a causa dell'invecchiamento della membrana e del riempimento interno. È stato sperimentato che questo invecchiamento abbassa la pendenza dell'elettrodo, con una conseguente influenza negativa sulla sensibilità del metodo. È consigliabile quindi che ogni volta che si effettua una retta di taratura si calcoli anche la pendenza dell'elettrodo, e ove questa sia minore del previsto, si proceda alla sostituzione della membrana. Se dovesse persistere una pendenza non soddisfacente si cambi anche il riempimento interno; comunque evidenze sperimentali hanno mostrato che il tempo di invecchiamento della membrana è minore di quello del riempimento interno. Un'altra causa che può stare all'origine dell'ottenimento di una bassa pendenza è il cattivo funzionamento del corpo interno, del quale in ogni caso è preferibile controllarne il funzionamento secondo quanto previsto dal manuale d'uso (\*).

Anche il tempo di ambientamento della membrana, in una soluzione di composizione analoga a quella della soluzione di riempimento, influenza la pendenza dell'elettrodo. Sono state effettuate rette di taratura dopo tempi di ambientamento diversi, cambiando la membrana dopo ogni prova. Sono stati ottenuti i seguenti dati:

t (minuti)	S (mV)
0	46.5
20	53.0
30	49.5
45	45.0
60	44.0
120	43.1

graficando  $S$  contro  $t$  si ottiene una curva che presenta un massimo attorno a 20 minuti assunto come tempo ottimale di ambientamento (Fig. 1). Si noti che la pendenza non assume mai il valore teorico, ma si mantiene al disotto di esso.

In Fig. 2 è riportata una retta di taratura ottenuta dopo un tempo di ambientamento di 20 minuti.

(\*) Si preparano due soluzioni tampone a pH circa 4.01 e 6.86. Ad ognuno di questi due tamponi si aggiungono 0.58 g di NaCl. Si pone l'elettrodo nella soluzione tampone a pH 4.01 e si legge il valore di potenziale, si ripete l'operazione con la soluzione tampone a pH 6.86. Un corretto funzionamento del corpo interno deve portare ad una differenza fra le due letture di  $165 \pm 5$  mV.



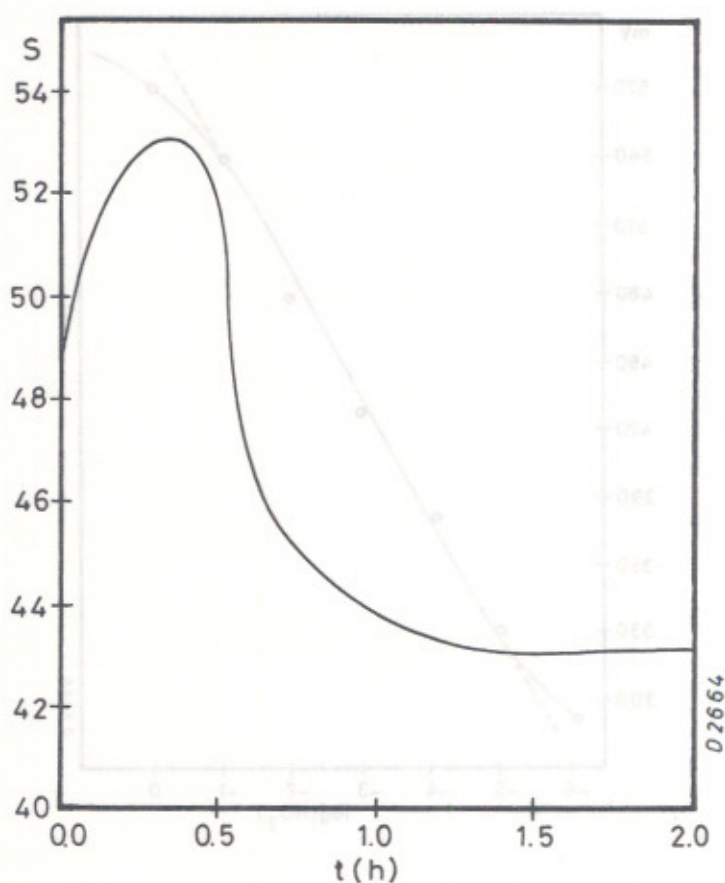


Fig. 1 - Variazione della pendenza dell'elettrodo in funzione del tempo di ambientamento della membrana

### 2.2. Intervallo di linearità

L'elettrodo Orion sperimentato fornisce una risposta lineare in un intervallo di concentrazione compreso tra  $10^{-5}$  M e  $10^{-1}$  M (0.14 mg/l - 1.4 g/l di N come  $\text{NO}_2^-$ ). Per concentrazioni inferiori a  $10^{-5}$  M l'elettrodo fornisce una risposta non soddisfacente a causa della bassa velocità di diffusione del gas attraverso la membrana e dell'elevato tempo di risposta. Per concentrazioni superiori a  $10^{-1}$  M la perdita di linearità nella risposta dell'elettrodo è presumibilmente imputabile alla elevata pressione parziale del gas che comporta una diffusione dello stesso anche al di fuori della soluzione. Tuttavia è possibile determinare campioni a concentrazioni più elevata di  $10^{-1}$  M diluendo il campione fino a rientrare nell'intervallo di concentrazione nel quale l'elettrodo fornisce una risposta lineare.

### 2.3. Tempo di risposta

È stato determinato il tempo che l'elettrodo impiega per raggiungere un valore costante del potenziale,

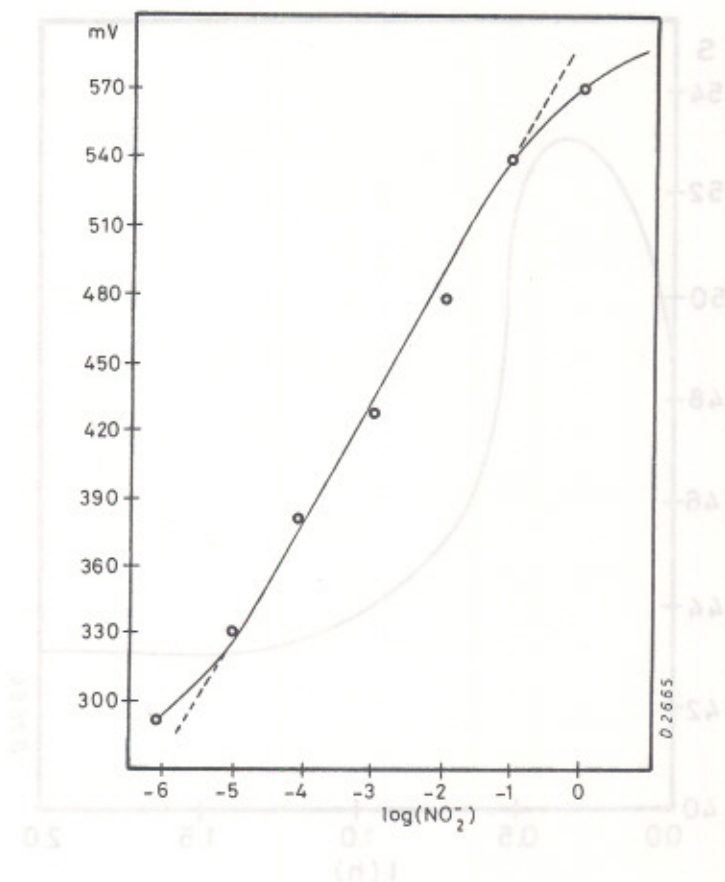


Fig. 2 - Retta di taratura ottenuta dopo 20' di ambientamento della membrana dell'elettrodo

quando è immerso in differenti soluzioni di nitrito a concentrazioni sempre comprese nell'intervallo nel quale si ottiene una risposta lineare. Per tutte queste soluzioni la stabilizzazione avviene in un tempo compreso tra i 4 e gli 8 minuti. Effettuando altre letture dopo tempi sensibilmente più elevati di 8 minuti, si è constatato che in ogni caso la lettura dopo 8 minuti rappresenta circa il 99.5% della risposta dell'elettrodo. Pertanto, in tutte le altre prove, le letture di potenziale sono state effettuate sempre dopo 8 minuti dall'aggiunta del tampone solfato al campione.

Comunque è importante tenere conto dell'effetto memoria dell'elettrodo. Infatti i risultati precedentemente esposti sono validi se le misure vengono eseguite su campioni a concentrazione crescente; è stato sperimentato che eseguendo invece misure su campioni a concentrazioni più elevate, otto minuti non sono sufficienti a consentire che l'elettrodo raggiunga il potenziale di equilibrio, ma è necessario un tempo molto più elevato. Pertanto tenendo presente la sensibile perdita di nitrito (90% in 14 ore da 100 ml di campione tamponato), se la misura dura troppo a lungo è consigliabile rimettere l'elettrodo nella sua soluzione di mantenimento, per circa 15-30 minuti, tra una misura di campioni ad elevata concentrazione ed una misura di campioni a concentrazione inferiore: viene così cancellata la memoria dell'elettrodo.

In Fig. 3 è riportata la risposta dell'elettrodo in funzione del tempo in campioni a diversa concentrazione di nitrito.

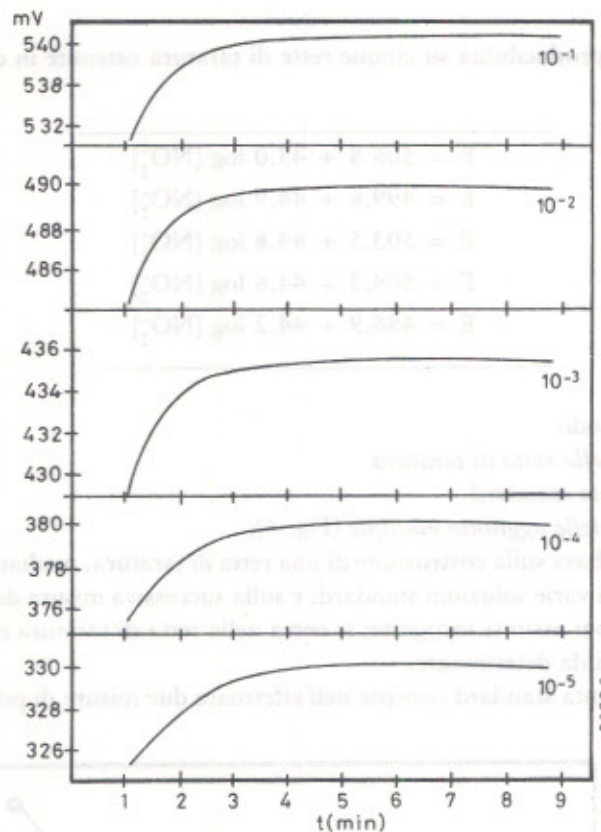


Fig. 3 - Tempo di risposta dell'elettrodo in soluzioni di  $\text{NaNO}_2$  a diverse concentrazioni

#### 2.4. Riproducibilità

La riproducibilità del sistema è stata determinata effettuando cinque rette di taratura in cinque giorni diversi e calcolando le variazioni sulla pendenza e sull'intercetta; si è trovato che tali variazioni sono sempre entro il  $\pm 1\%$  se le condizioni sperimentali sono standardizzate.

I dati sono riportati in Tab. 1.

#### 2.5. Metodo di misura e accuratezza

L'accuratezza del metodo è stata calcolata determinando la concentrazione di soluzioni standard di nitrito  $10^{-4}\text{M}$ ,  $10^{-3}\text{M}$ ,  $10^{-2}\text{M}$ , assunte incognite.

Tab. 1 - Prova di riproducibilità su cinque rette di taratura ottenute in cinque giorni diversi

$$E = 506.8 + 45.0 \log [\text{NO}_2^-]$$

$$E = 499.6 + 44.9 \log [\text{NO}_2^-]$$

$$E = 503.5 + 44.8 \log [\text{NO}_2^-]$$

$$E = 504.3 + 44.6 \log [\text{NO}_2^-]$$

$$E = 496.9 + 44.2 \log [\text{NO}_2^-]$$

Si sono applicati tre metodi:

- Metodo diretto o della retta di taratura
- Metodo dell'aggiunta standard
- Metodo di Gran o delle aggiunte multiple (Fig. 4).

a) Il metodo diretto si basa sulla costruzione di una retta di taratura, mediante misure del potenziale dell'elettrodo immerso in varie soluzioni standard, e sulla successiva misura del potenziale dell'elettrodo immerso nelle soluzioni assunte incognite; si entra nella retta di taratura e quindi si ricava la concentrazione dei campioni da determinare.

b) Il metodo dell'aggiunta standard consiste nell'effettuare due misure di potenziale: la prima su un

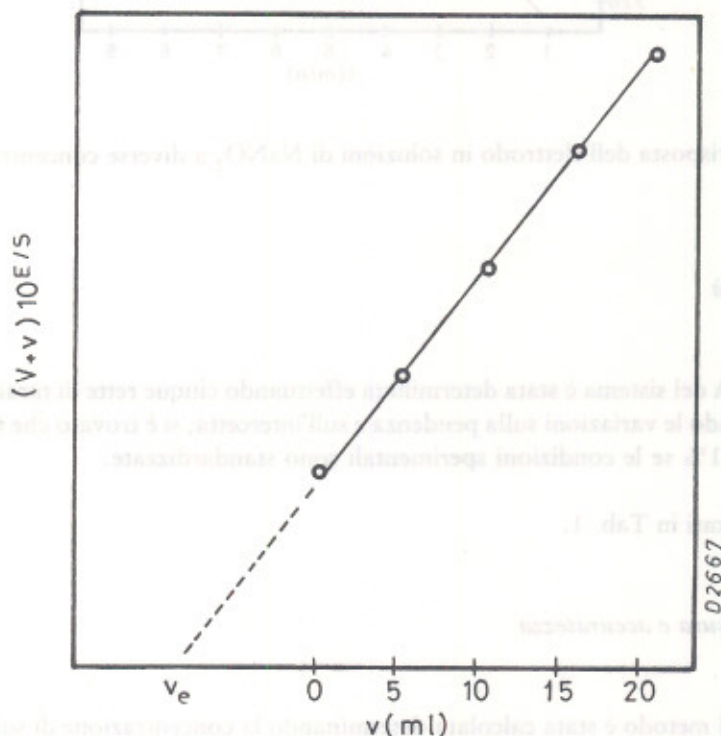


Fig. 4 - Metodo di Gran. 100 ml di una soluzione  $10^{-3}\text{M}$  di  $\text{NaNO}_2$  in acqua deionizzata con aggiunte successive di 5 ml alla volta di una soluzione  $10^{-2}\text{M}$  di  $\text{NaNO}_2$  fino a triplicare la concentrazione del campione in esame.

volume noto di un campione incognito, la seconda dopo aggiunta allo stesso campione di un volume rigorosamente noto di una soluzione standard di nitrito. I due valori di potenziale letti sono in relazione con la concentrazione del campione incognito tramite le seguenti espressioni:

$$E_1 = a + S \log C_x$$

$$E_2 = a + S \log \left( \frac{C_x V}{V+v} + \frac{C_n v}{V+v} \right)$$

$$\Delta E = S \log \frac{\frac{C_x V}{V+v} + \frac{C_n v}{V+v}}{C_x}$$

dividendo l'argomento del logaritmo per  $C_x$ , e indicando con  $Q$  il rapporto  $C_n/C_x$ , si ottiene:

$$\Delta E = S \log \left( \frac{V}{V+v} + \frac{Qv}{V+v} \right)$$

essendo  $V, v, S$ , delle costanti, risulta che  $\Delta E = f(Q)$ ; riportando in tabella  $\Delta E$  contro  $Q$  si ricava  $C_x$ . Si ricordi che:

$E_1$  = valore di potenziale relativo alla prima misura

$E_2$  = valore di potenziale relativo alla seconda misura

$a$  = intercetta della retta di taratura

$S$  = pendenza della retta

$C_x$  = concentrazione del campione incognito

$C_n$  = concentrazione della soluzione impiegata per l'aggiunta standard

$V$  = volume iniziale

$v$  = volume dell'aggiunta

Il metodo è stato provato variando di volta in volta, su ogni campione, l'entità dell'aggiunta. In particolare, sono state fatte aggiunte pari a :  $0.5 C_x$ ,  $C_x$ ,  $1.5 C_x$ ,  $2 C_x$ , fino quindi a triplicare la concentrazione del campione incognito.

c) Il metodo di Gran si basa sulla seguente espressione, che mette in relazione il potenziale dell'elettrodo e la concentrazione incognita:

$$(V + v) 10^{E/S} = 10^{(a+E_j)/S} \gamma(C_x V + C_n v)$$

dove valgono le notazioni segnate per il metodo precedente, ricordando che  $E_j$  è il potenziale di giunzione (assunto uguale a zero) e  $\gamma$  è il coefficiente di attività (assunto uguale ad uno).

— Si misura il valore del potenziale dell'elettrodo nel campione incognito; si effettuano una serie di aggiunte di volumi rigorosamente noti di soluzioni standard di nitrito e si registra il valore di  $E$  dopo ogni aggiunta. Si costruisce un grafico portando in ordinata la funzione  $y = (V + v) 10^{E/S}$  e in ascissa  $v$ . Si ottiene una retta che per estrapolazione a  $y = 0$  individua il valore di  $v$  che soddisfa la relazione:

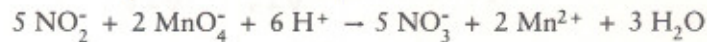
$$C_x + C_n v = 0$$

dalla quale si ricava il valore di  $C_x$

In particolare su ogni campione sono state fatte 4 aggiunte fino a triplicare la concentrazione del nitrito in soluzione.

I dati ottenuti con questi tre metodi sono riportati in Tab. 2.

È possibile anche la determinazione potenziometrica del nitrito mediante titolazione con permanganato in ambiente acido, secondo la reazione:



che però presenta due inconvenienti: è assai lenta e risente l'interferenza delle specie riducenti.

Tab. 2 - Prove di accuratezza del metodo effettuate in acqua deionizzata

[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]		Errore
<b>Metodo diretto</b>		
10 <sup>-4</sup> M		+ 0.7%
10 <sup>-3</sup> M		- 4.2%
10 <sup>-2</sup> M		+ 0.8%
<b>Metodo dell'aggiunta standard</b>		
10 <sup>-4</sup> M	C = 1.5 C <sub>x</sub>	+ 3%
	C = 2.0 C <sub>x</sub>	+ 2%
	C = 2.5 C <sub>x</sub>	- 2.1%
	C = 3.0 C <sub>x</sub>	- 3%
10 <sup>-3</sup> M	C = 1.5 C <sub>x</sub>	- 3.7%
	C = 2.0 C <sub>x</sub>	- 5.7%
	C = 2.5 C <sub>x</sub>	- 6.1%
	C = 3.0 C <sub>x</sub>	- 6.5%
10 <sup>-2</sup> M	C = 1.5 C <sub>x</sub>	+ 5.5%
	C = 2.0 C <sub>x</sub>	+ 2.2%
	C = 2.5 C <sub>x</sub>	+ 7.5%
	C = 3.0 C <sub>x</sub>	+ 14%
<b>Metodo di Gran</b>		
10 <sup>-4</sup> M		- 4%
10 <sup>-3</sup> M		- 7%
10 <sup>-2</sup> M		+ 14%

## 2.6. Costanti di selettività e interferenze

Per quel che riguarda i composti che interferiscono con il metodo, vanno citati senz'altro gli acidi deboli volatili, che nelle condizioni sperimentali sono in grado di diffondere attraverso la membrana. In

ogni caso si deve tener conto della velocità di diffusione di queste sostanze. Così è possibile determinare il nitrito in presenza di acido fluoridrico, formico, lattico e piruvico, a condizione che la misura venga effettuata in un tempo minore di 5 o 6 minuti (cioè che il tempo di risposta sia entro questi valori), a causa della lenta diffusione attraverso la membrana di tali acidi (circa 30 minuti). Altrimenti è necessario che il rapporto fra le concentrazioni del nitrito e dell'interferente sia  $> 1, 0.2, 0.2, 0.1$  rispettivamente per i quattro acidi. Si osservi peraltro che l'acido fluoridrico può compromettere l'integrità dell'elemento interno.

Particolare attenzione deve essere posta alla eventuale presenza di  $\text{SO}_2$  che diffondendo attraverso la membrana provoca irreversibili variazioni della soluzione di riempimento interno dell'elettrodo. È possibile tuttavia determinare il nitrito in campioni contenenti  $\text{SO}_2$  previa aggiunta di dicromato di potassio alla soluzione.

L'anidride carbonica non può avere concentrazione 30 volte superiore a quella del nitrito altrimenti interferisce, ma la situazione diviene più critica per soluzioni di nitrito più diluite di  $10^{-5}\text{M}$ .

Considerata la natura dell'elettrodo le specie cariche, a meno che non siano in grado di reagire con il nitrito come Sn (II) e Fe (II), generalmente non dovrebbero interferire perché non possono attraversare la membrana.

Sono state comunque determinate sperimentalmente, costanti di selettività "apparenti" di alcuni tra i più comuni cationi ed anioni presenti nelle acque, con il metodo di Moody e Thomas. Tale metodo consiste nel preparare due soluzioni una di nitrito e l'altra di interferente alla stessa attività, e nella successiva misura del potenziale che l'elettrodo assume nelle due soluzioni. La differenza di E tra le due misure è in relazione con la costante di selettività dell'interferente tramite la seguente relazione:

$$10^{\Delta E/S} = a_i / K_s a_j^{z_i/z_j} \frac{a_i}{K_s a_j^{z_i/z_j}}$$

dove:

- $a_i$  = attività dello ione primario
- $a_j$  = attività dello ione interferente
- $z_i$  = carica dello ione primario
- $z_j$  = carica dello ione interferente
- $K_s$  = costante di selettività

Gli ioni che presentano la più alta  $K_s$  sono: il nitrato, l'ammonio, il carbonato, l'EDTA.

La costante del cloruro è più bassa, e si scende a livelli ancora inferiori per altri ioni inorganici, e ioni organici come l'ossalato.

In Tab. 3 sono riportate le costanti di selettività di alcuni cationi ed anioni.

Per quel che riguarda le sostanze organiche, è da segnalare che l'urea, a temperatura ambiente, non interferisce, a meno che non sia presente in concentrazione 100 volte superiore al nitrito, mentre interferiscono le ammine volatili ed anche i solventi organici volatili, in quanto i vapori diffondono attraverso la membrana.

Le interferenze di alcuni di questi cationi ed anioni sono state anche valutate come segue:

Tab. 3 - Costanti di selettività di alcuni ioni calcolate con il metodo di Moody e Thomas

Ione		$K_s$
$\text{NO}_3^-$	( $\text{NaNO}_3$ )	$9.9 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	( $\text{NaCl}$ )	$5.4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ca}^{2+}$	( $\text{CaCl}_2$ )	$< K_s \text{Cl}^-$
$\text{CO}_3^{2-}$	( $\text{CaCO}_3$ )	$3.2 \cdot 10^{-4}$
$\text{Hg}^{2+}$	( $\text{HgCl}_2$ )	$< K_s \text{Cl}^-$
EDTA	( $\text{Na}_2\text{Y}$ )	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{K}^+$	( $\text{KCl}$ )	$< K_s \text{Cl}^-$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )	$2.5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cu}^{2+}$	( $\text{CuCl}_2$ )	$< K_s \text{Cl}^-$
$\text{NH}_4^+$	( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )	$1.2 \cdot 10^{-3}$

sono state preparate tre soluzioni standard di nitrito a concentrazione  $10^{-5}\text{M}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$  e sono state effettuate misure di potenziale su ogni soluzione, prima e dopo aggiunte di un interferente a concentrazioni tali da realizzare, dopo ogni aggiunta, un rapporto tra la concentrazione di nitrito ed interferente pari a:

$$1 : 1 \qquad 1 : 10 \qquad 1 : 100$$

Con questo metodo è stata saggiata anche l'interferenza di alcuni tensioattivi, uno cationico, uno anionico ed uno neutro, vista l'impossibilità di calcolare la costante di selettività a causa della non conoscenza del peso molecolare di tali sostanze. A titolo orientativo si può dire che non c'è interferenza nelle condizioni esplorate.

I dati sono riportati nelle Tabb. 4a, b, c, d.

Al fine di valutare l'influenza della forza ionica sono state preparate quattro soluzioni di nitrito  $10^{-4}\text{M}$  e quattro soluzioni  $10^{-3}\text{M}$ , a diverse concentrazioni di perclorato di sodio (0.5 M, 1 M, 2 M, 3 M), e ogni soluzione è stata sottoposta a misura confrontando poi i valori di potenziale letti, con i rispettivi valori di due soluzioni di nitrito  $10^{-4}\text{M}$  e  $10^{-3}\text{M}$  esenti da perclorato di sodio. In ogni caso è presente il tampone solforico. Dai dati si riscontra che le variazioni di potenziale, in corrispondenza di variazioni di forza ionica, sono all'interno degli errori sperimentali che si commettono con tale metodo. Se la forza ionica è invece inferiore a 0.5 M, si osserva una deriva dell'elettrodo di 1 mV ogni 10 minuti.

I dati sono riportati in Tab. 5.



Tab. 4a - Interferenze da tensioattivi(\*)

	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	(Tens.)	mV
1)	10 <sup>-5</sup> M	0	330.1
	10 <sup>-5</sup> M	0.01 g/l	330.0
	10 <sup>-5</sup> M	0.1 g/l	328.7
	10 <sup>-5</sup> M	1 g/l	329.6
2)	10 <sup>-5</sup> M	0	329.7
	10 <sup>-5</sup> M	0.01 g/l	329.4
	10 <sup>-5</sup> M	0.1 g/l	327.6
	10 <sup>-5</sup> M	1 g/l	327.3
3)	10 <sup>-5</sup> M	0	330.2
	10 <sup>-5</sup> M	0.01 g/l	328.8
	10 <sup>-5</sup> M	0.1 g/l	327.0
	10 <sup>-5</sup> M	1 g/l	333.2

(\*) 1) Tensioattivo non ionico: Arkopal N 300

2) Tensioattivo anionico: Na-Laurilsolfato

3) Tensioattivo cationico: Levelin FA

Tab. 4b - Interferenze dello ione Hg<sup>2+</sup> come HgCl<sub>2</sub>

	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[Hg <sup>2+</sup> ]	mV
	10 <sup>-5</sup> M	0	328.0
	10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-5</sup> M	327.3
	10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-4</sup> M	326.3
	10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	325.7
	4·10 <sup>-4</sup> M	0	409.2
	4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-4</sup> M	409.3
	4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-3</sup> M	406.9
	4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-2</sup> M	404.3
	2·10 <sup>-3</sup> M	0	448.0
	2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-3</sup> M	447.1
	2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-2</sup> M	443.4
	2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-1</sup> M	438.0

Tab. 4c - Interferenza dell'EDTA come Na<sub>2</sub>Y

[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[Na <sub>2</sub> Y]	mV
10 <sup>-5</sup> M	0	281.9
10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-5</sup> M	282.1
10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-4</sup> M	282.4
10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	282.6
4·10 <sup>-4</sup> M	0	355.6
4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-4</sup> M	355.4
4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-3</sup> M	355.1
4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-2</sup> M	355.1
2·10 <sup>-3</sup> M	0	392.0
2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-3</sup> M	391.9
2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-2</sup> M	391.7
2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-1</sup> M	355.0

Tab. 4d - Interferenza dell'urea

[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[Urea]	mV
10 <sup>-5</sup> M	0	281.6
10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-5</sup> M	281.5
10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-4</sup> M	281.2
10 <sup>-5</sup> M	10 <sup>-3</sup> M	280.0
4·10 <sup>-4</sup> M	0	356.9
4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-4</sup> M	356.6
4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-3</sup> M	356.2
4·10 <sup>-4</sup> M	4·10 <sup>-2</sup> M	308.1
2·10 <sup>-3</sup> M	0	390.6
2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-3</sup> M	390.6
2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-2</sup> M	376.0
2·10 <sup>-3</sup> M	2·10 <sup>-1</sup> M	310.0

Tab. 5 - Soluzioni  $10^{-4}$ M e  $10^{-3}$ M di  $\text{NaNO}_2$  a varie concentrazioni di  $\text{NaClO}_4$  al fine di valutare l'influenza della forza ionica

$[\text{NO}_2^-]$	$[\text{ClO}_4^-]$	mV
$10^{-4}$ M	0	328.5
$10^{-4}$ M	0.5 M	327.5
$10^{-4}$ M	1 M	328.1
$10^{-4}$ M	2 M	331.4
$10^{-4}$ M	3 M	329.2
$10^{-3}$ M	0	370.5
$10^{-3}$ M	0.5 M	368.3
$10^{-3}$ M	1 M	369.1
$10^{-3}$ M	2 M	370.9
$10^{-3}$ M	3 M	371.0

### 3. Osservazioni

1) Alcune delle caratteristiche dell'elettrodo elencate sopra sono state controllate anche in acqua di mare sintetica avente la seguente composizione:

NaCl	24.53 g/l
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4.09 g/l
$\text{MgCl}_2$	5.20 g/l
$\text{CaCl}_2$	1.16 g/l
KCl	0.70 g/l
$\text{SrCl}_2$	0.03 g/l
$\text{NaHCO}_3$	0.20 g/l
KBr	0.10 g/l
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.03 g/l
NaF	0.003 g/l

Pendenza, intervallo di linearità, tempo di risposta e riproducibilità non risultano variati rispetto alle analoghe determinazioni in acqua deionizzata.

Per quel che riguarda le interferenze sono state calcolate le costanti di selettività, sempre con il metodo di Moody e Thomas, per quegli ioni che fornivano la maggiore interferenza in acqua deionizzata e cioè nitrato, carbonato ed ammonio, che risultano dello stesso ordine di grandezza rispetto alle misure in acqua deionizzata (Tab. 6).

Per quanto riguarda invece l'accuratezza, si riscontra che essa è minore rispetto alle determinazioni in acqua deionizzata (Tab. 7, Fig. 5).

Tab. 6 - Costanti di selettività calcolate in H<sub>2</sub>O di mare sintetica con il metodo di Moody e Thomas

Ione	$K_s$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (NaNO <sub>3</sub> )	8.6·10 <sup>-3</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	2.14·10 <sup>-4</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	9.3·10 <sup>-4</sup>

Tab. 7 - Prove di accuratezza del metodo effettuate in acqua di mare sintetica

[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	Errore	
<b>Metodo diretto</b>		
10 <sup>-4</sup> M	+ 2%	
10 <sup>-3</sup> M	+ 7%	
10 <sup>-2</sup> M	- 5%	
<b>Metodo dell'aggiunta standard</b>		
10 <sup>-4</sup> M	C = 2 C <sub>x</sub>	- 10%
	C = 3 C <sub>x</sub>	- 4%
	C = 4 C <sub>x</sub>	- 2.5%
10 <sup>-3</sup> M	C = 2 C <sub>x</sub>	+ 2%
	C = 3 C <sub>x</sub>	+ 8%
	C = 4 C <sub>x</sub>	+ 10%
10 <sup>-2</sup> M	C = 2 C <sub>x</sub>	- 6.6%
	C = 3 C <sub>x</sub>	- 11.7%
	C = 4 C <sub>x</sub>	- 12%
<b>Metodo di Gran</b>		
10 <sup>-4</sup> M	+ 2%	
10 <sup>-3</sup> M	+ 15%	
10 <sup>-2</sup> M	- 16%	

2) Al fine di un buon funzionamento del metodo è opportuno rispettare le seguenti disposizioni:

a) Conservare l'elettrodo in una soluzione ottenuta diluendo con acqua deionizzata, fino a 100 ml totali, 10 ml di soluzione ottenuta sciogliendo 190 g di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 53 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc in 1 litro di

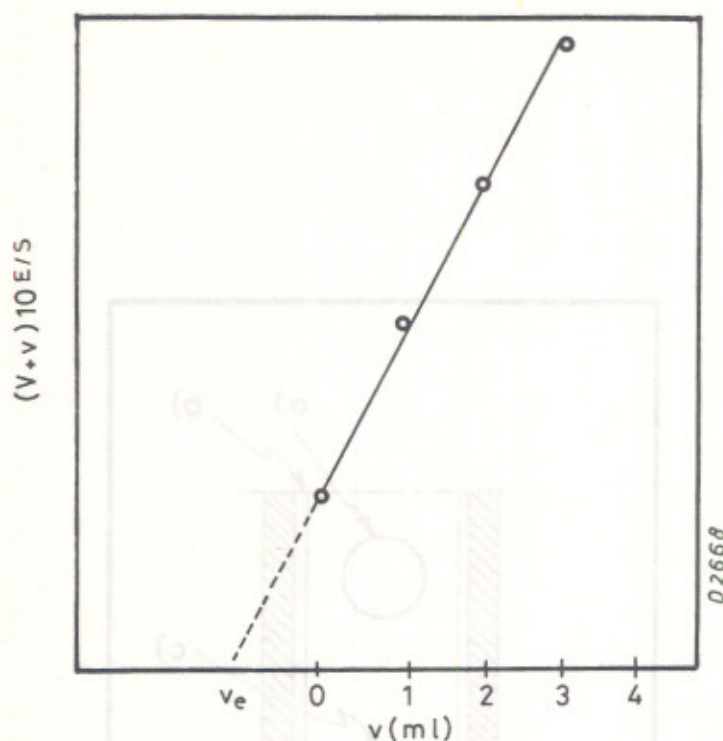


Fig. 5 - Metodo di Gran: 100 ml di una soluzione  $10^{-1}M$  di  $NaNO_2$  in acqua di mare sintetica con aggiunte successive di 1 ml alla volta di una soluzione  $10^{-1}M$  di  $NaNO_2$  fino a quadruplicare la concentrazione del campione in esame

$H_2O$  deionizzata.

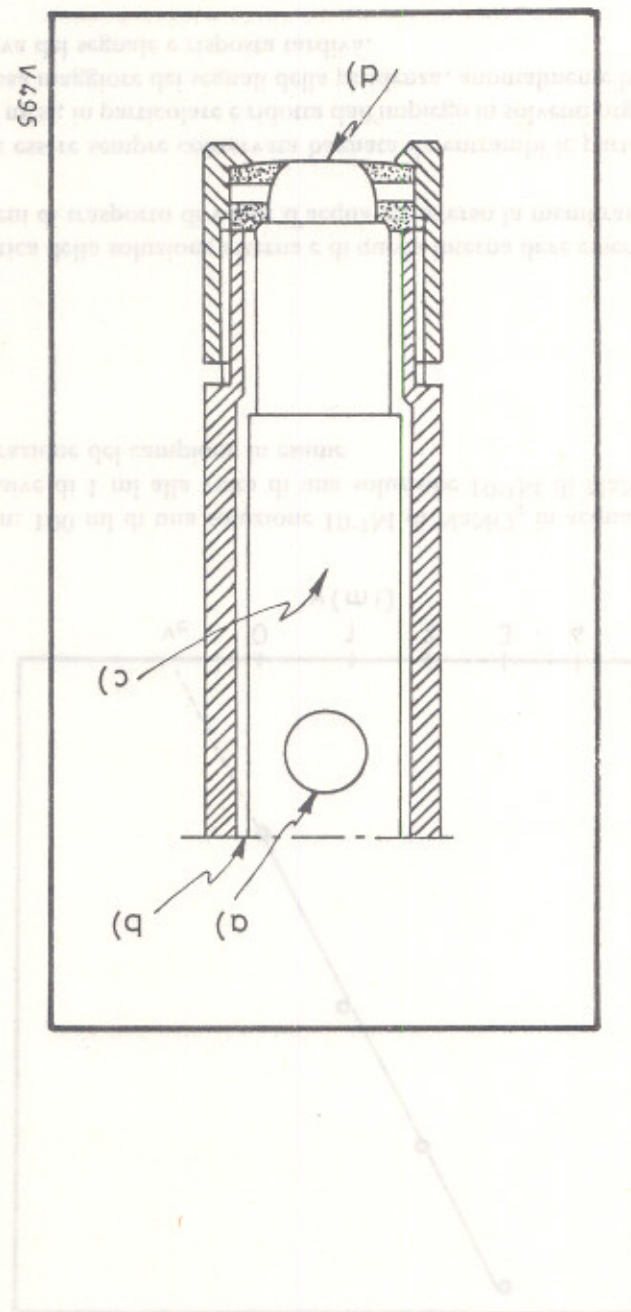
b) La pressione osmotica della soluzione esterna e di quella interna deve essere più possibile uguale, al fine di evitare fenomeni di trasporto di vapor d'acqua attraverso la membrana.

c) La membrana deve essere sempre conservata bagnata da entrambi le parti. La sua vita varia da una settimana ad alcuni mesi; in particolare è ridotta dall'impiego in solventi organici. La perforazione della membrana è la causa maggiore dei segnali della pendenza, anomalmente bassi. Indicazioni di invecchiamento sono deriva del segnale e risposta tardiva.

d) L'elettrodo deve funzionare essendo immerso per circa 3 cm nella soluzione in esame.

e) Campioni da analizzare, supposti vicino ai limiti inferiori di concentrazione dell'intervallo di linearità, devono essere conservati a pH 6.2 (tampone  $Na_2HPO_4/NaH_2PO_4$ ) per prevenire l'assorbimento di  $CO_2$  e soltanto al momento dell'analisi portati a pH 1.1-1.7 per aggiunta al campione di una soluzione di tampone solforico (la soluzione è la stessa di conservazione).

Fig. 6 - Rappresentazione schematizzata dell'elettrodo ad ossidi di azoto.



## Bibliografia

- (1) IRSA CNR: «Metodi analitici per le acque, Vol. 1 - Errori di misura; metodi fisici e chimici», *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11**, (1972).
- (2) E. CANNELLI: «Simultaneous automated determination of Cl, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O», *Water, Air, Soil Pollut.*, **5**, 339-348 (1976).
- (3) K. HIRO, A. KAWAHARA & T. TANAKA: «Ultraviolet spectrophotometric determination of total amount of nitrate and nitrite nitrogens in water», *Bunseki Kagaku*, **27**, 283-287 (1978).
- (4) E.I. BOBRIKOVA & T.B. ANDREEVA: «Photocolorimetric determination of nitrates and nitrites in wastewater», *Khim. Prom-st. Ser. Fosfornaya Prom-st.*, **4**, 43-47 (1979).
- (5) E. BOYLAND & A.S. WOOLF: «Effect of thiocyanate on NO<sub>2</sub> estimation and the cleavage of nitrosamines», *IARC Sci. Publ.*, **14**, 161-171 (1976).
- (6) K. TOEI & T. KIYOSE: «Extraction-photometric determination of trace amounts of NO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O», *Anal. Chim. Acta*, **88**, 125-129 (1977).
- (7) E. RAGANOWICZ & A. NIEWIADOMY: «Colorimetric determination of the NO<sub>2</sub> content in H<sub>2</sub>O by means of 2-sulfanilamidothiazole method», *Pol. Arch. Hydrobiol.*, **23**, 1-4 (1976).
- (8) L. ANDERSON: «Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis», *Anal. Chim. Acta*, **110**, 123-128 (1979).
- (9) M.K.C. CHAO, T. HIGUCHI & A.L. STERNSON: «Unexpectedly rapid esterification of nitrite applied to determination of nitrite in water», *Anal. Chem.*, **50**, 1670-1675 (1978).
- (10) J. NAIR & V.K. GUPTA: «The spectrophotometric determination of nitrite in water with 8-quinolinol», *Anal. Chim. Acta*, ...
- (11) N. FURUYA, A. MATSUYUKI, S. HIGUCHI & S. TANAKA: «Determination of nitrite ion in waste and treated waters by resonance», *Water Res.*, **14**, 747-752 (1980).
- (12) L. HAINBERGER & J. NOZAKI: «Determination of traces of NO<sub>2</sub> in the presence of NO<sub>3</sub> with Fluorence-2,7-diamine», *Mikrochim. Acta*, **2**, 3-4 (1979).
- (13) F. BOSCH REIG, J. MARTINEZ CALATAYUD & R. PICO PUCHADES: «3,6-Diaminoacridine as analytical reagent. Spectrophotometric determination of nitrite», *An. Quim.*, **74**, 1256-1258 (1978).
- (14) J. GABBAY, Y. ALMOQ, M. DAVIDSON & A.G. DONAGI: «Rapid spectrophotometric microdetermination of NO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O», *Analyst*, **102**, 371-376 (1977).
- (15) C.P. JOSHI, H.O. MEHTA, J. FRANCO & N.K. PATEL: «Colorimetric determination of nitrite using 2-mercaptoethanol as a reagent», *Chem. Era*, **14**, 19-20 (1979).
- (16) M.T. CURRONI & G. GARRANI: «Colorimetric determination of nitrite using chromotropic acid», *Ind. Aliment.*, **18**, 130-132 (1979).
- (17) F. BOSCH SERRAT: «New chemical method and discussion of the existing (methods) for detection of bacterial contamination of waters», *Agua*, **84**, 24-27 (1974).
- (18) M. NAKAMURA & A. MURATA: «Spectrophotometric determination of nitrite using 4,5-dihydroxycoumarin», *Analyst*, **104**, 985-988 (1979).
- (19) H.S. GOWDA & K.N. THIMMAIAH: «The spectrophotometric determination of cerium (IV), arsenic (III) and nitrite with promazine hydrochloride», *Microchem. J.*, **23**, 291-296 (1978).
- (20) K. TERADA, H. HONNAMI & T. KIBA: «A new spectrophotometric method for the determination of some reducible compounds by the reduction with chromium (II) ion», *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 132-137 (1977).
- (21) H. MORI, Y. FUJIMURA & Y. TAKEGAMI: «Indirect determination of NO<sub>2</sub> in acetonitrile», *Nippon Kagaku kaishi*, 1234-1238 (1976).
- (22) S. UTSUMI, T. OKUTANI, A. SAKURAGAWA & A. KENMOTSU: «Photometric determination of a trace amount of nitrite by its kinetic effect», *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3496-3499 (1978).
- (23) G. BALICA & V. PETRESCU: «Determination of NO<sub>2</sub> in industrial water by T.L.C.», *Rev. Chim.*, **30**, 923-924 (1979).
- (24) T. CHIKAMOTO & S. NAGATA: «Gas chromatographic determination of nitrite ion in water using the Sandmeyer reaction», *Chem. Lett.*, 737-738 (1980).
- (25) K. FUNAZO, M. TANAKA & T. SHONO: «Determination of NO<sub>2</sub> at ppb levels by derivatization and electron capture gas chromatography», *Anal. Chem.*, **52**, 1222-1224 (1980).
- (26) K. FUNAZO, M. TANAKA & T. SHONO: «Analysis of nitrite ion in water by electron capture gas chromatography», *Chem. Lett.*, 309-310 (1979).
- (27) T.S. LONG & A.L. REINSVOLD: «Application of ion chromatography to the analysis of aqueous solutions», *Jt. Conf. Sens. Environ. Pollut.*, **4**, 624-629 (1977).
- (28) W.F. KOCH: «Complication in determination of nitrite by ion chromatography», *Anal. Chem.*, **51**, 1571-1573 (1979).

- (29) R.G. GERRITSE: «Rapid simultaneous determination of  $\text{NO}_3$  and  $\text{NO}_2$  by high performance liquid chromatography using UV detection», *J. Chrom.*, **171**, 527-529 (1979).
- (30) S.K. CHANG, R. KOZENIAUSKAS & G.W. HARRINGTON: «Determination of  $\text{NO}_2$  ion using differential pulse polarography», *Anal. Chem.*, **49**, 2272-2275 (1977).
- (31) S.W. BOESE, V.S. ARCHER & J.W. O'LAUGHLIN: «Differential pulse polarographic determination of  $\text{NO}_3$  and  $\text{NO}_2$ », *Anal. Chem.*, **49**, 479-484 (1977).
- (32) T.Y. WANG & S.W. HUANG: «The catalytic wave of  $\text{NO}_2$ , K'o Hsmh T'ung Pao», **21**, 536 (1976).
- (33) T. NOMURA & G. NAKAGAWA: «Determination of microgram amounts of  $\text{NO}_2$  ion using a tensammetric wave of the oxidation product of l-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid», *Nippon Kagaku Raishi*, **10**, 1380-1381 (1978).
- (34) H.D. SEILER & J.P. AVERY: «Electrocatalytic determination of nitrite ion in basic solution», *Anal. Chim. Acta*, **119**, 277-282 (1980).
- (35) N. RUKMINI, V.S.N.P. KAVITHA & K.R. RAO: «Determination of nitrate and nitrite with ascorbic acid», *Talanta*, **27**, 593-594, (1980).
- (36) M.H. HASHMI, S.P. HAMIDANI & M. SARWER: «Exstimation of nitrite in presence of nitrate», *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **17**, 206-207 (1975).
- (37) L.D. HAUSEN, B.E. RICHTER & D.J. EATOUGH: «Determination of  $\text{NO}_2$  by direct injection enthalpimetry», *Anal. Chem.*, **49**, 1779-1781 (1977).
- (38) R.S. SCHIFFREEN, C.S. MILLER & P.W. CARR: «High-sensitivity continuous-flow thermochemical analyser» *Anal. Chem.*, **51**, 278-283 (1979).
- (39) C. KIANG, S.S. KUAN & G.G. GUILBAULT: «A novel enzyme electrode method for the determination of nitrite based on nitrite reductase», *Anal. Chim. Acta*, **80**, 209-214 (1975).
- (40) M.A. TABATABAI: «Determination of  $\text{NO}_2$  in soil extracts and water sample by a nitrogen oxide electrode», *Comm. in soil science and plant analysis*, **5**, 569-578 (1974).
- (41) M. CATHELAIN: «Methods of  $\text{H}_2\text{O}$  pollution control. Use of specific electrodes», *Rapp. Rech. Lab. Cent. Ponts Chaussees*, **57**, 56 (1976).
- (42) D. TUHTAR, I. DOBROVOLJEC & D. MONCINOVIC: «Determination of  $\text{NO}_2$  in environmental samples with on ISE», *Croat. Chem. Acta*, **52**, 401-406 (1979).



## TUTELA DELLE ACQUE DAGLI INQUINAMENTI: INFORMAZIONI UTILI

Con questa rubrica si intende portare a conoscenza della Comunità scientifica e delle Amministrazioni interessate fatti e notizie attinenti la tutela delle acque dagli inquinamenti

### Presentato in un Seminario il Master Analytical Scheme (U.S. EPA) per la caratterizzazione di sostanze organiche in acqua

Il 30 novembre e il 1 dicembre 1981 si è svolto a Roma, presso l'Istituto di Ricerca sulle Acque, un seminario concernente la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa di sostanze organiche in campioni d'acqua. Il seminario è stato tenuto da Wayne Garrison, responsabile della Analytical Chemistry Branch dell'U.S. Environmental Protection Agency di Athens (Georgia). Dalla relazione, dagli interventi e dalle conclusioni del seminario sono emersi gli orientamenti internazionali in una materia così ricca di interesse.

In questi ultimi anni si è registrato un notevole incremento qualitativo degli studi nel campo analitico che ha portato all'acquisizione di nuove metodologie per il rilevamento di agenti inquinanti e per il controllo dell'ambiente.

Nel recente passato uno sforzo è stato necessario per unificare le metodologie esistenti e congregarle in un unico schema analitico complessivo. A questo proposito l'Environmental Protection Agency ha messo a punto il *Master Analytical Scheme* che rappresenta il primo serio approccio analitico per la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa di sostanze organiche di ogni classe caratterizzate da volatilità. Quest'ultima risulta la proprietà fondamentale che consente, sul composto tal quale o dopo formazione di opportuni derivanti, l'analisi gascromatografica.

Nello sviluppare il *Master Analytical Scheme* è stata preventivamente effettuata una valutazione critica delle tecniche esistenti, sono state effettuate le opportune modifiche e sono state inserite nuove tecniche in modo che lo schema potesse prendere in esame il maggior numero possibile di sostanze.

Qui di seguito vengono indicate alcune caratteristiche del *Master Analytical Scheme* (sinteticamente riportato in Fig. 1):

- misure preliminari per la valutazione della qualità dell'acqua;
- introduzione di alcune interessanti novità nell'impiego e nella misura degli standard interni attraverso l'utilizzazione di composti deuterati a differenti concentrazioni (Tab. 1);
- impiego di apparecchiature per l'estrazione liquido-liquido in continuo con accorgimenti tali da evitare la formazione di emulsioni;
- adozione di nuovi procedimenti per isolare composti ionici difficilmente trattabili.

L'importanza del *Master Analytical Scheme* consiste in altri termini nella possibilità di prendere in esame contemporaneamente un numero piuttosto elevato di gruppi di composti che possono essere presenti in acque superficiali e in acque potabili. Ciò deriva anche dalla ricchezza della banca dati che consente la stima attraverso il computer della concentrazione di ogni sostanza senza dover ricorrere all'impiego del corrispondente standard.

Per quanto concerne il costo dell'analisi è stato calcolato, in uno studio dell'Environmental Protection Agency, che esso può variare da \$ 2500 a \$3500 per campione escludendo il costo del personale e dell'apparecchiatura. Anche se tali costi appaiono eccessivi per la maggior parte dei laboratori, occorre ricordare che i vari procedimenti descritti nel *Master Analytical Scheme* possono essere opportunamente selezionati in modo che ogni laboratorio può analizzare soltanto la frazione cui è interessato, con un costo sensibilmente inferiore.

Presented in a Seminar on Master Analytical Scheme (U.S. EPA) for the monitoring of air quality in various

Il 30 novembre e il 1 dicembre 1981 si è svolta a Roma, presso l'Istituto di Ricerca della CNR, una riunione concernente la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa di composti organici in campioni d'acqua. Il seminario è stato tenuto da Wayne E. Miller, responsabile della Division of Chemistry Branch dell'U.S. Environmental Protection Agency di Silver Spring, Maryland, nel quale l'oratore ha discusso del seminario con alcuni gli organismi interessati, in modo da poter così trarre di interesse.

In questi ultimi anni si è registrato un notevole incremento dell'attività di ricerca in campo con ciò che ha portato all'acquisizione di nuove metodologie per il rilevamento di agenti inquinanti e per il controllo dell'ambiente.

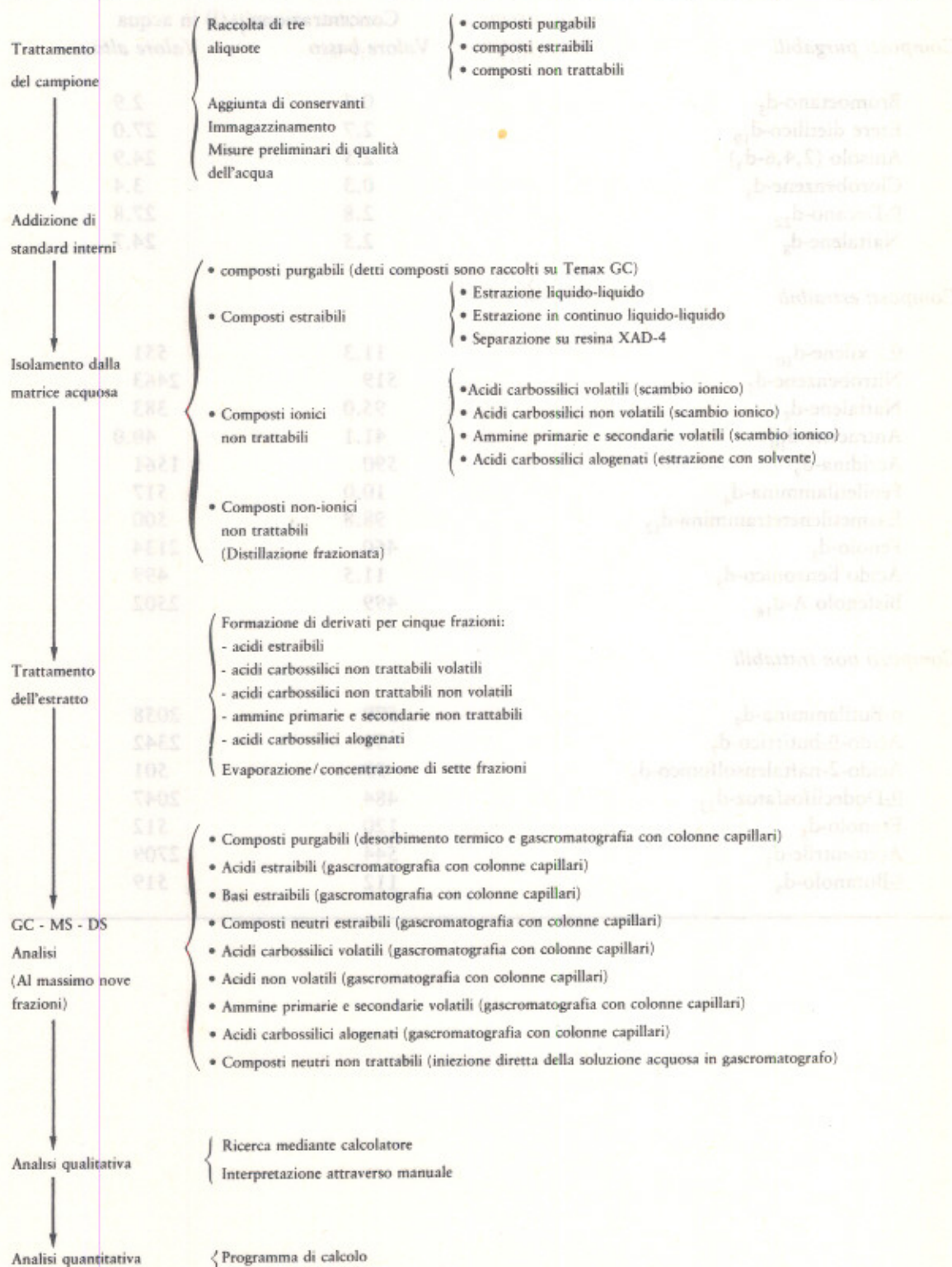
Nel recente passato una forte e stata osservata per analizzare le metodologie esistenti e sviluppare parte in un unico schema analitico complessivo. A questo proposito l'Environmental Protection Agency ha messo a punto il Master Analytical Scheme che rappresenta il primo schema operativo analitico per la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa di composti organici in campioni caratterizzati da volatilità. Quest'ultima risulta la proprietà fondamentale, l'identificazione, sul campo, in tal modo è dopo l'attuazione di opportuni trattamenti, l'analisi quantitativa.

Nella sviluppo il Master Analytical Scheme è stata preventivamente identificata una serie di tecniche delle tecniche coltivate, sono state effettuate le opportune modifiche e sono state messe a punto, in modo che lo stesso potesse prendere in carico il maggior numero possibile di composti.

Qui di seguito vengono indicate alcune caratteristiche del sistema analitico proposto, come schematizzato in Fig. 1):

- misure preliminari per la valutazione della qualità dell'acqua;
- introduzione di alcune interessanti novità nell'impiego e nella natura degli analizzatori;
- rilevante l'individuazione di composti iniettati e rilevanti concentrazioni (Tab. 1);
- impiego di apparecchiature per l'estrazione liquido-liquido in continuo con scambiatori di calore per la formazione di emulsioni;
- adozione di nuovi procedimenti per analisi campioni senza distillazione a vuoto.

L'importanza del Master Analytical Scheme consiste in alcuni termini nella possibilità di poterlo in esame contemporaneamente un numero limitato di gruppi di composti che possono essere presenti in acque superficiali e in acque potabili. Ciò deriva anche dalla riduzione della perdita di tempo, in quanto la stessa attività di campionamento della concentrazione di un composto viene svolta, in un'unica analisi, nel corrispondente standard.

Fig. 1 - Rappresentazione del *Master Analytical Scheme*

Tab. 1 - Standard interni per il *Master Analytical Scheme*

Composti purgabili	Concentrazione( $\mu$ /l) in acqua	
	Valore basso	Valore alto
Bromoetano-d <sub>5</sub>	0.3	2.9
Etere dietilico-d <sub>10</sub>	2.7	27.0
Anisolo (2,4,6-d <sub>3</sub> )	2.5	24.9
Clorobenzene-d <sub>5</sub>	0.3	3.4
<u>n</u> -Decano-d <sub>22</sub>	2.8	27.8
Naftalene-d <sub>8</sub>	2.5	24.7
<b>Composti estraibili</b>		
<u>o</u> - xilene-d <sub>10</sub>	11.3	551
Nitrobenzene-d <sub>5</sub>	519	2463
Naftalene-d <sub>8</sub>	95.0	383
Antracene-d <sub>10</sub>	41.1	40.0
Acridina-d <sub>9</sub>	590	1561
Fenilettilammina-d <sub>4</sub>	10.0	517
Esametilenetetrammina-d <sub>12</sub>	98.8	500
Fenolo-d <sub>5</sub>	460	2134
Acido benzonico-d <sub>5</sub>	11.5	499
Bisfenolo A-d <sub>16</sub>	499	2502
<b>Composti non trattabili</b>		
n-Butilammina-d <sub>9</sub>	570	2058
Acido-n-butirrico-d <sub>7</sub>	51	2342
Acido-2-naftalensolfonico-d <sub>7</sub>	99	501
<u>n</u> -Dodecilfosfatoz-d <sub>25</sub>	484	2047
Etanolo-d <sub>5</sub>	120	512
Acetonitrile-d <sub>3</sub>	544	2709
<u>t</u> -Butanolo-d <sub>9</sub>	112	519

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI "METODI ANALITICI PER LE ACQUE" (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A</b>			
<b>(Parte generale)</b>			
A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	—	
A-002	Tecniche analitiche	—	
A-003	Metodi di campionamento	1977	—
A-004	Errori di misura	1972	
<b>Sezione B</b>			
<b>(Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	
B-007	Salinità	—	
B-008	Odore	1972	
B-009	Torbidità	1972	
B-010	Ossigeno disciolto	1972	
<b>Sezione C</b>			
<b>(Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	1981
C-002	Argento	1972	
C-003	Arsenico	1972	
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	
C-006	Boro	1972	
C-007	Cadmio	1972	1979
C-008	Calcio	1972	
C-009	Cromo (VI)	1972	
C-010	Cromo (III)	1972	
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	
C-013	Magnesio	1972	
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1979
C-016	Molibdeno	—	
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979
C-019	Potassio	1972	
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1979
C-022	Sodio	1972	
C-023	Stagno	1972	1981
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993255). La spedizione viene effettuata per pagamento contro assegno.

## Segue: Indice generale sui metodi analitici per le Acque

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione D</b> (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silicio	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	
<b>Sezione E</b> (Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto Albuminoideo	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	
E-004	Oli minerali	—	
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	
E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
E-011	Policlorobifenili	1981	—
E-012	Policloroterfenili	1981	—
E-013	Tensioattivi non ionici	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi	—	1978
E-016	Solventi aromatici	—	
E-017	Solventi organici azotati	—	
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
E-019	Tensioattivi anionici	1972	
<b>Sezione F</b> (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)			
F-001	Saggio di tossicità per acque dolci	1972	
F-002	Saggio di tossicità per acque salate	—	
F-003	Coliformi totali	1972	
F-004	Coliformi fecali	1972	
F-005	Streptococchi fecali	1972	