

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

ISSN: 0392-1425

Anno 2 - N. 4

Ottobre 1982

- Separazione cromatografica su strato sottile di alcune aldeidi e dei loro derivati (G. De Angelis, A.M. Girelli e A. Messina)
- Determinazione di specie gassose nelle acque: applicazione del metodo potenziometrico alla determinazione dell'azoto ammoniacale in acque di varia natura (L. Campanella e G. Visco).
- Determinazione di specie gassose nelle acque: determinazione potenziometrica con elettrodo a diffusione gassosa del diossido di carbonio nelle acque (L. Campanella, E. Cardarelli e G. Visco)
- Indice Generale del Manuale sui «Metodi Analitici per le Acque»

- *Separation of some aldehydes and theirs derivative compounds by thin layer chromatography (G. De Angelis, A.M. Girelli and A. Messina)*
- *Determination of gaseous species in water: application of potentiometric method to determination NH_3 -nitrogen in various kinds of water (L. Campanella and G. Visco)*
- *Determination of gaseous species in water: determination of carbon dioxide in water by potentiometry with gaseous diffusion electrode (L. Campanella, E. Cardarelli and G. Visco)*
- *«Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.*

ERRATA CORRIGE

Nel Notiziario Anno 2, n. 4 (Ottobre 1982) a pag. 11 tra gli Autori è stato erroneamente omissa il nome della prof. Gianna Borghesani. Per questo la citazione risulta la seguente: W. N. Borghesani, Università di Roma, Dipartimento di Chimica Analitica.

Notiziario di informazioni scientifico-tecniche dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R.
Direzione e Redazione: Istituto di Ricerca sulle Acque. Via Reno, 1 - 00198 Roma - Tel. 06/841451 - Telex IRSAL 614588
Comitato di Redazione: Luigi Campanella, Tullio La Noce, Alfredo Liberatori
Segreteria di Redazione: Mario Barboni, Giuliana De Giovanni, Ornella Malaguti - Grafico: Piero Fusco

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

Ottobre 1982

Anno 2 - N. 4

Con questo bollettino trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il bollettino si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nel settore dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro.

ERRATA CORRIGE

Nel *Notiziario* Anno 1, n. 4 (Ottobre 1981) a pag. 11 tra gli Autori, è stato erroneamente ommesso il nome della prof. Gianna Borghesani. Pertanto la citazione esatta è la seguente: N.Nitrosoammine. Determinazione mediante polarografia ad impulsi (d.p.p.) (C. Bigli, G. Borghesani, C. Locatelli e F. Pulidori).

Finito di stampare dalla «Stampa Piccola Offset» - V.le L. da Vinci, 214 - Roma - Dicembre 1982

SEPARAZIONE CROMATOGRAFICA SU STRATO SOTTILE DI ALCUNE ALDEIDI E DEI LORO DERIVATI

Giorgio De Angelis, Anna Maria Girelli e Antonella Messina
 Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma

Riassunto:

Vengono riportati due metodi per la separazione e l'identificazione dei componenti di una miscela di aldeidi. Entrambi i metodi sono basati su separazioni cromatografiche su strato sottile. Il primo può essere effettuato direttamente sulla miscela di aldeidi, il secondo richiede una preventiva trasformazione in derivati.

Summary:

Two rapid simple methods for separation and detection of aldehydes mixtures with and without previous transformation in their derivatives are proposed. Both methods are based on thin layer chromatographic separation on silica gel plates.

Introduzione

La normativa relativa alla legge per la tutela delle acque dall'inquinamento stabilisce i limiti del contenuto in aldeidi nelle acque domestiche ed industriali (1).

Il metodo per ora consigliato è riportato nel «Manuale IRSA» (2) ed è basato sul dosaggio spettrofotometrico delle aldeidi alifatiche che prevede la reazione tra il gruppo aldeidico ed il 3-metil-2-benzotiazolone-idrazone (MBTH) in presenza di tricloruro ferrico con formazione di composti intensamente colorati in blu. Il metodo proposto presenta alcune limitazioni: 1) non per tutte le aldeidi sono uguali i tempi necessari per raggiungere il massimo valore di assorbanza; 2) l'assorbività molare dei derivati aldeide-MBTH non è la stessa per tutte le aldeidi (Tab. 1); 3) la tossicità delle singole aldeidi (Tab. 1) è notevolmente diversa. Il risultato dell'analisi spettrofotometrica, espresso in «aldeide formica» con la quale si esegue la «taratura», ha quindi il significato soltanto di un «indice» che può essere più o meno lontano dall'esatto contenuto reale delle aldeidi effettivamente presenti nel campione e quindi più o meno lontano dal vero potere inquinante. Si è pertanto ritenuto vantaggioso, al fine di una più corretta interpretazione dei dati analitici, esaminare la possibilità di fornire un controllo qualitativo del campione, da affiancare al suddetto dosaggio senza dover ricorrere a particolari metodi strumentali. Sono state quindi condotte prove tendenti a realizzare la separazione di alcune aldeidi mediante una tecnica cromatografica rapida.

Tab. 1 - Valori della assorbività molare di alcuni derivati aldeidi-MBTH e della tossicità di alcune aldeidi

Aldeide	$\epsilon \times 10^{-3}$ ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	λ_{max} (nm)	Tossicità*	
			LD ₅₀ (orl-rat)	LC _{LO} (inhl-rat)
Formica	65	670	800 mg/kg	250 ppm/4h
Acetica	51	666	1930 "	4000 "
Propionica	57	666	—	8000 "
Butirrica	52	668	2490 "	—
Iso-Butirrica	23	664	2810 "	8000 "
Crotonica	27	665	300 "	—
Acrilica	23	667	46 "	8 "
Glicerica	58	662	5000 "	—
Gliossalica	28	664	50 "	—
Benzoica	—	—	1300 "	—

* LD₅₀ Dose letale al 50% di una popolazione specifica (letal dose to 50% of a specified population)

* LC_{LO} Concentrazione letale riferita al più basso valore pubblicato (lowest published letal concentration)

Parte sperimentale

a) Separazione cromatografica di una miscela di aldeidi (formica, acetica, propionica, butirrica, valerianica, crotonica, acrilica, benzoica e gliossalica) senza estrazione.

Lastre per cromatografia: Gel di silice TLC 60 F₂₅₄ Merck 20 × 20 cm

Eluenti A) Benzene: Etilacetato = 4 + 1

B) Benzene: Etilacetato: metanolo = 1 + 1 + 3

Cammino del fronte: 12 cm

Tempo di eluizione: 20 min

Rilevatore: vapori di iodio

Tempo di saturazione: 30 min

Quantità depositata sotto forma di strisce sottili: 0.50 μl

Sensibilità del metodo: 5 g/l

Tempo di saturazione: 30 min

È stata utilizzata la tecnica del doppio fronte per minimizzare il fenomeno dell'evaporazione.

b) Separazione cromatografica di una miscela di alcuni derivati aldeidi-MBTH (formica, acetica, propionica, butirrica e valerianica) dopo estrazione con cloroformio

Estrazione con solvente: 25 ml di una soluzione acquosa contenente i derivati aldeidi-MBTH resa 5M in NaCl vengono dibattuti con tre porzioni successive di cloroformio (10 ml, 10 ml, 5 ml).

L'estratto organico è concentrato sotto vuoto a temperatura ambiente ($V_{\text{iniz.}} = 25 \text{ ml}$, $V_{\text{fin.}} = 1 \text{ ml}$).

Lastre per cromatografia: Gel di silice HPTLC 60 F₂₅₄ Merck 5 × 5 cm.

Eluente: Benzene: Etanolo = 3.5 + 3.

Cammino del fronte: 3 cm

Tempo di eluizione: 15 cm

Tempo di saturazione: 30 cm

Detector: Fluorimetro mod 650-10S con accessorio per densitometria (Perkin Elmer)

Sensibilità del metodo: 1 mg/l

Quantità depositata sotto forma di strisce sottili: 0.50 μ l

Risultati e discussione

Sono state inizialmente effettuate prove di «separazioni cromatografiche su strato sottile», senza preventiva trasformazione in derivati delle aldeidi formica, acetica, propionica, butirrica, valerianica, crotonica, acrilica, benzoica e del gliossale. Sono stati utilizzati tre diversi tipi di supporti (cellulosa, ossido di alluminio, gel di silice) ed un gran numero di eluenti (Tab. 2-3). Il rivelatore più adatto sono stati i vapori di iodio.

Tab. 2 - Solventi usati come eluenti su strato sottile di cellulosa

Solventi	Rapporti		
	A	B	C
1) Acetato di etile-Esano	1+4	1+9	—
2) Acetato di etile-Alcool metilico-Benzene	1+3+1	1+6+3	1+1+3
3) Acqua-Diossano-Acido acetico	1+2+1	—	—
4) Cloroformio-Acetico di etile	7+3	9+1	4+1
5) Benzene-Cloroformio	1+2	2+1	9+1
6) Benzene-Acetato di etile	4+1	—	—
7) Esano-Benzene	1+3	3+1	1+1
8) Esano-Cloroformio	2+1	1+1	—
9) Benzene-Alcool metilico	9+1	—	—
10) Cloroformio-Alcool metilico	9+1	—	—
11) Acetato di etile-Alcool metilico	1+1	2+1	1+3
12) Acqua-Alcool metilico	2+3	7+3	3+1
13) Diossano-Acqua	2+1	3+1	1+1
14) Acqua-Diossano-Acido acetico	1+2+1	—	—

Prove effettuate su strati di cellulosa e di ossido di alluminio non hanno dato esito soddisfacente. I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando strati di gel di silice (Tab. 4). È stato così messo a punto un metodo di separazione delle predette aldeidi su strato di gel di silice che prevede due cromatografie con due miscele eluenti diverse (Tab. 5). Con la prima si separano tutte le aldeidi tranne l'aldeide formica ed il gliossale, con la seconda si separano queste due ultime. In Tab. 5 sono riportati i valori di R_f ottenuti nelle suddette condizioni sperimentali. Prove effettuate utilizzando la cromatografia bidimensionale hanno

Tab. 3 - Solventi usati su strato sottile di gel di silice

Solventi	Rapporti		
	A	B	C
15) Cloroformio-Acetato di etile	9+1	4+1	7+3
16) Benzene-Cloroformio	1+3	—	—
17) Benzene-Acetato di etile	4+1	7+3	1+1
18) Benzene-Acetato di etile	3+2	1+2	1+4
19) Benzene	—	—	—
20) Esano-Benzene	4+1	—	—
21) Benzene—Dietilere	1+1	—	—
22) Etere di petrolio-Dietilere	9+1	—	—
23) Alcool metilico	—	—	—
24) Alcool etilico	—	—	—
25) Acetone	—	—	—
26) Benzene-Acetato di etile-Alcool metilico	1+1+3	3+1+1	1+4+6
27) Benzene-Acetato di etile-Alcool metilico	1+2+7	2+1+2	5+2+3
28) Benzene-Acetato di etile-Acetone	1+1+3	—	—
29) Acetone-Benzene	1+1	2+1	—

Tab. 4 - Alcuni valori di R_f ottenuti su strati di cellulosa e di gel di silice usando diversi eluenti

Aldeide	1 A	2 A	3 A	17 A	24 B	26A
Formica	0.00	0.73	0.705	0.00	0.58	0.63
Gliossale	0.00	0.40	0.78	0.00	0.29	0.41
Acetica	1.00	—	—	0.14	0.63	—
Proponionica	1.00	0.90	0.89	0.40	0.78	1.00
Crotonica	1.00	0.85	0.93	0.29	0.708	1.00
Butirrica	1.00	0.89	0.84	0.58	0.93	1.00
Valerianica	1.00	0.69	1.00	0.76	0.89	1.00
Acrilica	1.00	0.86	1.00	0.46	0.75	1.00
Benzoica	1.00	—	—	0.85	—	1.00

fornito risultati meno soddisfacenti, probabilmente a causa di fenomeni di evaporazione. Poiché il metodo non risultava sufficientemente sensibile per essere applicato all'analisi delle acque (0.5 g/l) la ricerca è proseguita prendendo in considerazione la formazione di derivati aldeidi-MBTH.

È stato così messo a punto un metodo che prevede l'estrazione dei suddetti derivati «colorati» dalle acque mediante cloroformio in presenza di una forte concentrazione di sali inorganici (NaCl 5 M, Na₂SO₄ 5 M, MgSO₄ 5 M) e la successiva concentrazione dell'estratto organico (da 25 a 1 ml). Con que-

Tab. 5 - Valori di R_f di alcune aldeidi su strati di gel di silice TLC

Aldeide	R_f	
	Eluente A	Eluente B
Formica	0.00	0.63
Gliossalica	0.00	0.41
Acetica	0.14	1.00
Propionica	0.40	1.00
Crotonica	0.29	1.00
Butirrica	0.58	1.00
Valerianica	0.76	1.00
Acrilica	0.46	1.00
Benzoica	0.85	1.00

Eluente A: Benzene-Etilacetato = 4 + 1

Eluente B: Benzene-Etilacetato-Alcool metilico = 1 + 1 + 3

sto metodo è stato possibile evidenziare un numero più limitato di aldeidi in quanto la reazione su cui è basato avviene soltanto con alcune aldeidi alifatiche (formica, acetica, propionica, butirrica e valerianica).

La separazione delle aldeidi-MBTH nell'estratto organico è stata effettuata mediante «cromatografia su strato sottile ad elevata prestazione» (HPTLC). Strati sottili di gel di silice (Tab. 6) hanno dato risultati migliori di quelli ottenuti con strati a fasi invertite. Il rilevamento è stato effettuato anche mediante spettrofotometria di riflettanza a 628 nm (Fig. 1). Questo metodo è notevolmente più sensibile del precedente e consente di analizzare soluzioni contenenti 1 mg/l di aldeidi. Offre inoltre il vantaggio di dare, a parità di contenuto in aldeide, risultati più quantitativi rispetto al corrispondente metodo con il 2-4 dinitrofenilidrazone.

L'indagine è stata estesa alla «cromatografia liquida su colonna ad alta risoluzione» (HPLC). Le prove sono state effettuate su colonne di gel di silice silanizzato RP_{18} , di gel di silice e a scambio ionico impiegando un gran numero di eluenti. Sono state anche effettuate prove mediante la tecnica di «accoppiamento ionico» (PIC: colonna RP_{18} , eluente: metanolo/tampone fosfato (pH = 7.6) contenente 0.05 mol/l di laurilsolfonato). Nessuna delle prove effettuate ha dato risultati soddisfacenti.

La cromatografia su strato sottile sembra dunque essere la tecnica più idonea tra quelle prese in esame per l'analisi delle aldeidi. Dei due metodi proposti, il primo è molto rapido ma presenta lo svantaggio di non fornire una grande sensibilità (0.5 g/l di aldeide). Il secondo metodo è particolarmente sensibile (1 mg/l) e rispetto ad altri metodi riportati in letteratura (3) offre il vantaggio di eliminare l'interferenza da parte dei chetoni.

Tab. 6 - Valori di R_f di derivati aldeide-MBTH su strati di gel di silice

Aldeide	R_f	
	TLC	HPTLC
Formica	0.19	0.37
Acetica	0.21	0.45
Propionica	0.28	0.53
Butirrica	0.32	0.59
Valerianica	0.37	0.65

Eluente Benzene-Alcool etilico = 3.5 + 3

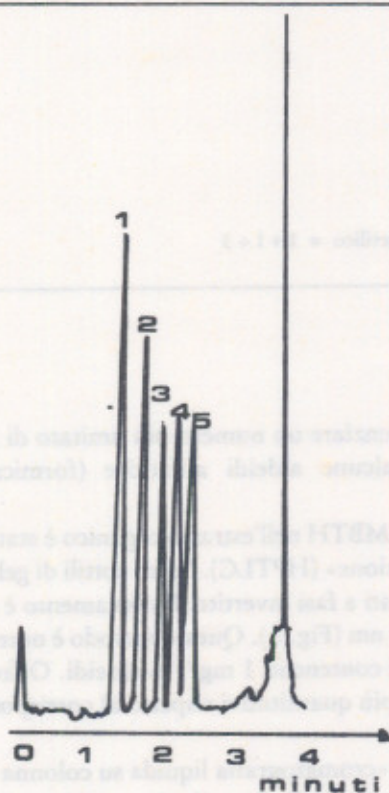


Fig. 1 - Cromatogramma di una miscela di derivati aldeidi MBTH. 1) formica, 2) acetica, 3) propionica, 4) butirrica, 5) valerianica. Strati sottili di gel di silice. Eluente: Benzene: Etanolo = 3.5 + 3; Velocità della carta = 10 mm/min; Velocità di scansione = 10 mm/min; Sensibilità = 0.1.

Bibliografia

- (1) Leggi N. 319/76 e 650/79 «Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento», *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*, n. 141 del 29/5/76 e n. 352 del 29/12/79.
- (2) Istituto di Ricerca sulle Acque. Metodi Analitici per le Acque: «Aldeidi Alifatiche», *Quad. Ist. Ric. Acque*, 11, Scheda E.015 (1978).
- (3) SUZUKI, Y.; YAMASAKI, Y. & TAKEUCI, T.: *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)*, 20, 1159 (1971).

DETERMINAZIONE DI SPECIE GASSOSE NELLE ACQUE**Applicazione del metodo potenziometrico alla determinazione dell'azoto ammoniacale in acque di varia natura**

L. Campanella e G. Visco

*Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma***Riassunto:**

Il metodo potenziometrico per la determinazione dell'azoto ammoniacale sperimentato su campioni d'acqua di differente natura e trovato sufficientemente preciso e accurato, rappresenta un'utile alternativa ai metodi colorimetrici più comunemente impiegati fino ad oggi.

Summary:

The potentiometric method for ammonia nitrogen determination was checked in waters of different nature and found sufficiently precise and accurate. Thus, an useful alternative has been provided to the colorimetric methods most frequently used.

La determinazione potenziometrica dell'azoto ammoniacale mediante elettrodo a diffusione gassosa è oggetto recente di numerose pubblicazioni riferite sia a soluzioni sintetiche sia a matrici reali.

Dall'analisi critica di tali pubblicazioni e attraverso verifiche sperimentali è stato possibile formulare, in formato di «metodo ufficiale», un metodo di analisi dell'azoto ammoniacale nelle acque che è di recente stato pubblicato nel Manuale dei Metodi analitici per le acque a cura dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR.

La stesura di tale metodo, il cui testo è a disposizione (*) di quanti lo vogliono richiedere, definisce non soltanto gli aspetti metodologici sperimentali ma anche la tecnica di impiego dell'elettrodo con particolare riferimento alle sue manipolazioni, ai criteri di funzionamento corretto, ai sintomi di invecchiamento, ai più comuni danni reversibili o meno, agli accorgimenti per potervi rimediare.

Con questa breve nota si vuole ora fornire un contributo al lavoro di controllo e di verifica del metodo esteso ben al di là di quanto è già stato fatto in sede di stesura per fornire indicazioni circa precisione ed accuratezza.

A tal fine sono state prelevate acque di diversa natura (marina, da vari punti del litorale romano; di fiume, dal Tevere in vari punti della città; di rubinetto, da vari quartieri romani; minerali, Sangemini e Fabia), ne è stata eseguita l'analisi per il contenuto in azoto ammoniacale impiegando sia il metodo potenziometrico che quello ufficiale spettrofotometrico (reattivo di Nessler con o senza precedente distillazione) e in presenza sempre di doppia risposta negativa, cioè corrispondente a concentrazioni inferiori a 0.05 mg/l, si sono effettuate prove di recupero per tutte le acque considerate aggiungendovi azoto ammoniacale a concentrazione variabile compresa all'interno dell'intervallo di applicazione del metodo poten-

(*) I metodi sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche, Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale A. Moro, 7 - 00185 Roma.

ziometrico (0,14 mg/l di N - 1,4 g/l di N) ed andando poi a determinare l'azoto ammoniacale aggiunto, cioè in definitiva studiando il comportamento delle acque suddette quali matrici nelle quali verificare la possibilità di applicazione del metodo potenziometrico.

I risultati ottenuti sono riassunti in Tab. 1 e confermano che l'affidabilità del metodo può essere estesa dalle matrici sintetiche a quelle reali anche complesse come l'acqua di mare e di fiume. Ciò rappresenta un sostegno verso l'adozione del metodo potenziometrico, insieme a quello, attualmente riconosciuto come ufficiale, che impiega il reattivo di Nessler e che può risultare più laborioso e meno selettivo.

Tab. 1 - Applicazione del metodo potenziometrico a diversi tipi di acqua con elettrodo a diffusione gassosa ORION 9510

Matrice	Valore teorico mg/l di N	Valore sperimentale* mg/l di N	Errore %
Acqua di mare	183	195	+ 6
	51.1	56.3	+10
	3.1	2.9	- 6
Acqua di fiume	170	166	- 2
	34.7	37.3	+ 8
	3.7	4.0	+ 8
Acqua di rubinetto	93.5	96.3	+ 3
Acqua Sangemini	64.1	66.5	+ 3
	7.1	6.9	- 2.5
Acqua Fabia	23.8	21.7	- 9

* Sulla base dei risultati di dieci differenti analisi

DETERMINAZIONE DI SPECIE GASSOSE NELLE ACQUE**Determinazione potenziometrica con elettrodo a diffusione gassosa del diossido di carbonio nelle acque**

L. Campanella, E. Cardarelli e G. Visco
Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma

Riassunto:

Viene qui descritto un metodo potenziometrico per la determinazione del biossido di carbonio totale applicato a campioni d'acqua di differente natura. Il metodo è basato sull'impiego di un elettrodo a membrana a diffusione gassosa e ha dato risultati sufficientemente precisi e accurati. L'impiego di tale tecnica semplice e rapida può essere suggerito anche per la determinazione del CO₂ in acque industriali.

Summary:

A potentiometric method for the determination of total carbon dioxide was applied to waters of different nature and is hereby described. The method is based on the use of a gaseous diffusion membrane electrode and gave sufficiently precise and accurate results. The employment of such a simple and fast technique also for CO₂ determination in industrial waters may be suggested.

Generalità

Il diossido di carbonio totale che se presente in acqua in concentrazioni anomale (il valore medio normale è 300-450 ppm) può contribuire a renderla incrostante o aggressiva a seconda del pH, viene determinato con l'ausilio di un elettrodo a diffusione gassosa. Tale metodo è consigliabile in presenza di eventuali interferenti che possono invalidare l'altro metodo basato sulla titolazione con carbonato sodico.

Questo metodo può essere impiegato per acque contenenti diossido di carbonio con una concentrazione compresa fra 10⁻⁴ e 5·10⁻² M. Particolare attenzione va posta nel prevenire la perdita del CO₂ verso l'atmosfera; è opportuno perciò ricorrere ad una semplice apparecchiatura descritta più avanti.

1. Principio del metodo

Per la determinazione si utilizza un elettrodo a diffusione gassosa, sensibile al diossido di carbonio, opportunamente tarato. La soluzione in esame è tamponata, tenendo conto delle concentrazioni delle

specie in soluzione come mostrato in Fig. 1, a pH 4.2 con tampone citrico. Il campione è contenuto in un opportuno contenitore mostrato in Fig. 2. e descritto in seguito.

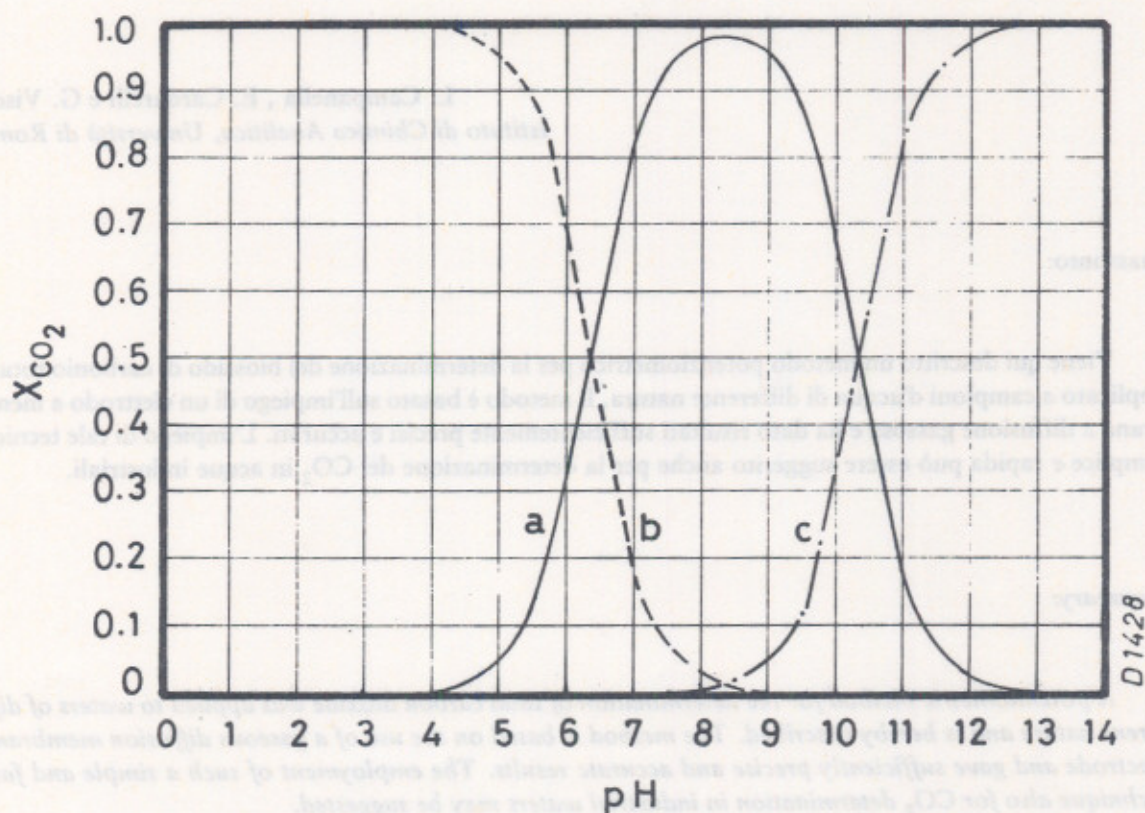


Fig. 1 - Curva delle frazioni (X_{Cl}) del carbonio inorganico totale presenti nelle diverse forme in funzione del pH della soluzione a 25°C (a = acido carbonico, b = b i carbonati, c = carbonati).

2. Interferenti

L'elettrodo non presenta interferenza da parte di anioni e cationi non volatili. Unici interferenti possono essere gli acidi deboli volatili del tipo HCOOH , CH_3COOH , H_2SO_3 , HNO_2 , H_2S . Se essi sono presenti in concentrazione almeno 10 volte inferiore a quella del CO_2 si può ritenere il loro effetto trascurabile.

La presenza di H_2S in elevata concentrazione può danneggiare l'elettrodo di riferimento ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ interno) in misura tale da richiedere il ripristino, mediante elettrolisi, del deposito di AgCl . Si consiglia perciò di utilizzare soluzione incognite preventivamente diluite quantitativamente per diminuire gli effetti di questa specie gassosa.

3. Campionamento e conservazione

I risultati più attendibili si ottengono con campioni prelevati di fresco. La conservazione di acque contenenti diossido di carbonio è possibile se si pongono particolari cure nel minimizzare il contatto di

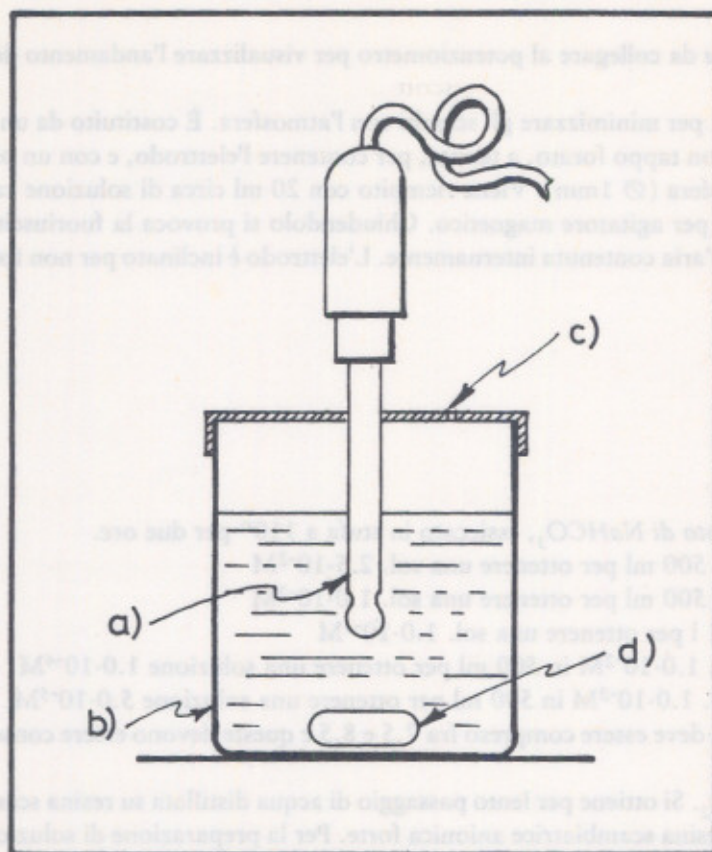


Fig. 2 - Dispositivo per minimizzare gli scambi con l'atmosfera.

queste con l'atmosfera. Sono perciò da sconsigliare i contenitori plastici o con chiusure ermetiche di plastica. Il miglior metodo è il seguente: contenitore di vetro, del tipo di quello utilizzato per acque minerali o per altre bevande, chiusura ermetica con tappo stellato metallico, pochissimo spazio per l'aria all'interno del contenitore, conservazione a temperatura inferiore a quella della sorgente. Se il prelievo è effettuato da personale specializzato è possibile spostare il pH del campione fino a valori compresi fra 7.5 e 8.5 sempre per minimizzare le perdite.

4. Apparecchiature

Elettrodo ORION mod. 9502 montato secondo le indicazioni della casa costruttrice.

Potenzimetro ORION mod. 901 od equivalente che presenti una risoluzione di $1 \cdot 10^{-4}$ V o migliore ed un'impedenza in ingresso di $1 \cdot 10^{12}$ Ω o migliore.

Bilancia analitica con risoluzione di $1 \cdot 10^{-5}$ g o migliore.

Vetreteria tarata con particolare precisione per i matracci da 500 ml.

Autoburetta o micropipetta per il metodo delle aggiunte.

Registratore su carta da collegare al potenziometro per visualizzare l'andamento del potenziale (optional):

Dispositivo di Fig. 2 per minimizzare gli scambi con l'atmosfera. È costituito da un semplice pesafiltri in plastica da 25 ml con tappo forato, a tenuta, per contenere l'elettrodo, e con un piccolo foro di comunicazione con l'atmosfera (\varnothing 1mm). Viene riempito con 20 ml circa di soluzione campione, 2 ml di tampone, una ancoretta per agitatore magnetico. Chiudendolo si provoca la fuoriuscita del liquido dal piccolo foro e si elimina l'aria contenuta internamente. L'elettrodo è inclinato per non formare bolle sotto la membrana.

5. Reattivi

Soluzioni a titolo noto di NaHCO_3 , essiccato in stufa a 110° per due ore.

Si sciolgono 1.0501 g in 500 ml per ottenere una sol. $2.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$

Si sciolgono 0.4201 g in 500 ml per ottenere una sol. $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$

Si sciolgono 0.840 g in 1 l per ottenere una sol. $1.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Si diluiscono 5 ml di sol. $1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ in 500 ml per ottenere una soluzione $1.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$

Si sciolgono 25 ml di sol. $1.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ in 500 ml per ottenere una soluzione $5.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Il pH delle soluzioni deve essere compreso fra 7.5 e 8.5 e queste devono essere conservate in bottiglie di polietilene o di vetro.

Acqua esente da CO_2 . Si ottiene per lento passaggio di acqua distillata su resina scambiatrice cationica forte e in seguito su resina scambiatrice anionica forte. Per la preparazione di soluzioni a titolo noto e per lavaggi l'acqua va conservata in spruzzetta di plastica ed usata preparata di fresco.

Soluzione tampone di citrato. Si sciolgono 294 g di citrato di sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in un litro circa di acqua esente da diossido di carbonio, si acidifica la soluzione con HCl conc. fino a portare il pH a 4.2 (letto mediante pH metro tarato con tampone a pH 4) e si diluisce poi ad un litro.

Soluzione di mantenimento. L'elettrodo va conservato immerso in una soluzione preparata sciogliendo 1.17 g di NaCl in 200 ml di acqua deionizzata e conservata in una beuta con il collo adatto a contenere l'elettrodo.

6. Procedimento

6.1 Costruzione della curva di calibrazione

Si lava accuratamente l'elettrodo con acqua deionizzata ed in particolare la membrana, si riempie il contenitore come precedentemente descritto con soluzione a titolo noto $5.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, si immerge l'elettrodo e si attende la costanza di potenziale che si ottiene dopo circa 10 minuti. Si ripete il procedimento per le altre soluzioni, in ordine di concentrazione crescente, annotando i potenziali ottenuti. Si riporta su carta semilogaritmica in ascisse la concentrazione ed in ordinate i valori del potenziale. Si può ricavare la retta ottimizzata, di equazione

$$E = E_0 + S \log C_x$$

con un opportuno programma per calcolatore, escludendo o ripetendo i punti palesemente errati.

6.2 Analisi dei campioni: metodo diretto

È il metodo più semplice e spesso anche il più preciso. Si preparano soluzioni diluite 1/1000, 1/100, 1/10 del campione in esame. Si riempie il contenitore come precedentemente descritto con la soluzione più diluita, si immerge l'elettrodo e si attende la costanza di potenziale, se ne registra il valore. Si ripete l'operazione per la soluzione a diluizione 1/100 e così via fino a trovare due valori di potenziale che ricadono nella parte lineare della curva di calibrazione.

Riportando questi due valori sulle ordinate nel grafico oppure nella equazione della curva di calibrazione precedentemente ottenuta si otterranno in ascisse due valori di C_x teoricamente coincidenti a meno della precisione del metodo.

Ripetendo il metodo diretto su più campioni prelevati contemporaneamente, ma conservati separatamente, si possono ottenere più valori che mediati forniscono una stima migliore del valore di C_x .

6.3 Analisi dei campioni, metodo dell'aggiunta

Si prepara una soluzione diluita in modo tale da ricadere nella parte centrale della curva di calibrazione (con diluizione nota 1/5, 1/10, 1/20 per esempio). Si riempie il contenitore plastico con 15 ml esatti di soluzione in esame, si aggiungono 2 ml di tampone ed un'ancoretta per agitatore magnetico. Si annota il potenziale ottenuto e si aggiunge poi un piccolo volume di soluzione a titolo noto ($2.5 \cdot 10^{-2}$ per esempio) mediante autoburetta terminante con un ago da immettere nel piccolo foro del contenitore. Si annota il potenziale così ottenuto e per mezzo di opportune equazioni si ottiene il valori di C_x (vedi 8).

7. Precauzioni nell'uso dell'elettrodo

L'elettrodo non va mai posto a contatto con soluzioni a concentrazione maggiore di $2.5 \cdot 10^{-2} M$ pena una sensibile variazione della curva di calibrazione.

L'elettrodo presenta un tempo medio di vita di circa 2 mesi; una deviazione accentuata di pendenza e/o una variazione dal valor medio di E_0 è segno di invecchiamento. In questo caso è opportuno sostituire la soluzione interna e la membrana.

I tempi di risposta forniti precedentemente sono validi per successive immersioni in soluzioni a concentrazione via via crescente di CO_2 . Se il valore di concentrazione è del tutto incognito, dopo aver lavato accuratamente l'elettrodo seguire il metodo diretto precedentemente descritto che prevede proprio l'uso di soluzioni a concentrazione crescente.

L'elettrodo presenta una risposta variabile nel tempo. Ripetere la curva di calibrazione ogni due ore di uso e, se si notano differenze sostanziali da quella precedentemente ottenuta, riporre l'elettrodo in soluzione di mantenimento per almeno 12 h.

8. Calcoli

L'equazione dell'elettrodo è la ben nota equazione di Nernst

$$E = E_0 + S \log C_x$$

Per il metodo diretto si calcolano i valori della pendenza (S) e del termine noto (E_0) mediante curva di calibrazione e calcolatore. Si misura il potenziale nella soluzione incognita e dall'equazione si ottiene C_x .

Per il metodo dell'aggiunta si usa una combinazione della equazione nella forma valida prima e dopo l'aggiunta

$$C_x = \frac{C_1 V_1}{[(V_0 + V_1) \cdot 10^{\Delta E/S}] - V_0}$$

in cui:

V_0 = Volume iniziale

V_1 = Volume aggiunta

S = Pendenza precedentemente ricavata

ΔE = Differenza, in mV, tra i due valori di potenziale registrati prima e dopo l'aggiunta

C_1 = Concentrazione della soluzione impiegata per l'aggiunta.

9. Applicazione

Con il metodo proposto sono state analizzate acque minerali ed acque sorgive; fra le prime sono state prese in considerazione l'acqua Sangemini (A) in bottiglia di vetro, l'Acqua Fabia (B) in contenitore di cartone e una particolare acqua Fabia in contenitore plastico (C). I risultati ottenuti sono i seguenti, riferiti a 8 campioni per ogni tipo di acqua.

A) 2.9 - 2.3 - 2.5 - 2.4 - 2.3 - 2.3 - 2.3 - 2.3 · 10⁻² moli/l (valor medio 2.4 · 10⁻²M)

B) 6.2. - 6.1 - 6.2 - 6.2 - 6.5 - 6.5 - 6.8 - 6.5 · 10⁻³ moli/l (valor medio 6.4 · 10⁻³M)

C) 6.0 - 5.5 - 5.3 - 5.3 - 5.5 - 5.9 - 5.4 - 5.6 · 10⁻³ moli/l (valor medio 5.6 · 10⁻³M).

I dati dimostrano una riproducibilità media fra il 5 e il 6%.

Tale riproducibilità può essere migliorata ripetendo la determinazione della retta di taratura anche dopo l'analisi ed eventualmente ripetendo le prove sui campioni se le due rette di taratura scartano fra loro, per il valore dell'intercetta o per quello della pendenza, di più del 3%.

I risultati di prove su acque sorgive (6 campioni per acqua) prelevata in diverse località intorno a Roma sono caratterizzate da valori di precisione minori, mediamente dell'ordine del 20%, che peggiorano ulteriormente, anche di molto, in caso di acque fortemente solfuree.

Località	Concentrazione di CO ₂ (· 10 ⁻² moli/l)						Val. medio
Mondragone	2.9	3.0	2.7	2.8	3.2	2.5	2.8
Tivoli	4.0	2.7	3.7	4.8	2.5	4.3	3.7
T. Alba	3.1	3.5	3.0	3.4	2.9	2.9	3.1
L. Di Vescovo	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
T. Pompeo	2.4	1.9	2.0	1.9	2.0	2.3	2.1
Lavinio	1.5	1.0	1.2	0.9	1.2	1.2	1.2
Acqua Pozza	2.4	1.8	2.2	1.8	2.2	1.9	2.1

Anche in questo caso la precisione è di molto migliorata (fino a valori minori del 10%) ripetendo le prove in tutti quei casi nei quali fra una retta di taratura tracciata prima dell'analisi e una tracciata dopo, le differenze risultavano maggiori del 3%.

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

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione A			
(Parte generale)			
A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	—	—
A-002	Tecniche analitiche	—	—
A-003	Metodi di campionamento	1977	—
A-004	Errori di misura	1972	—
Sezione B			
(Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)			
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	—
Sezione C			
(Determinazione di metalli e di specie metalliche)			
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	1982
C-007	Cadmio	1972	1979
C-008	Calcio	1972	—
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
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	1982

(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
Sezione D (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	
Sezione E (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	1982
E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
E-011	Policlorodifenili	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	
Sezione F (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)			
F-001	Saggio di tossicità	1972	
F-002	Coliformi totali	1972	
F-003	Coliformi fecali	1972	
F-004	Streptococchi fecali	1972	