

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

Metodi analitici

per le acque

notiziario

ISSN: 0392-1425

ARCHIVIO PUBBLICAZIONI

Anno 3 - N. 2

Aprile 1983

- Proposta di programma CEE nell'area dei microinquinanti organici nell'ambiente idrico (Azione concertata Cost 64b per il biennio 1984-1985) (T. La Noce e A. Liberatori)
- Il problema della determinazione del selenio nelle acque: analisi e proposte (A. Bianchi, L. Campanella, R. Carfagna, G. De Angelis, T. Ferri e G.F. Gaggino)
- Indice generale del manuale sui «Metodi Analitici per le Acque»

- *EEC proposal of program in the field of organic micropollutants in aquatic environment (Concerted Action 64b for 1984-1985) (T. La Noce and A. Liberatori)*

- *The problem of determination of selenium in water: analyses and proposals (A. Bianchi, R. Campanella, R. Carfagna, G. De Angelis, T. Ferri and G.F. Gaggino)*

- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.

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

Con questo Notiziario 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 Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nei settori dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro.

NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.
2. I testi dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.
3. Il materiale illustrativo deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.
4. La Bibliografia sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro.
La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro.
Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

PROPOSTA DI PROGRAMMA CEE NELL'AREA DEI MICROINQUINANTI ORGANICI NELL'AMBIENTE IDRICO

(Azione concertata Cost 64b per il biennio 1984-1985)

T. La Noce e di A. Liberatori
Istituto di Ricerca sulle Acque - Roma

Riassunto

In questa nota viene presentata succintamente la proposta dei Paesi della Comunità Europea da attuare nel biennio 1984-1985 riguardante l'Azione V - Cost 64b «Microinquinanti organici nell'ambiente idrico».

Sui temi e le linee di ricerca di detto programma la Comunità scientifica italiana è invitata a far conoscere il proprio interesse ed a segnalare proposte, osservazioni e critiche tendenti a migliorare o integrare il contenuto del programma.

Summary

The EEC member countries' programme for 1984-1985 is hereby briefly reported and refers to Action V - Cost 64b «Organic Micropollutants in Water».

Therefore the Italian scientific community is kindly requested to make proposals and comments on the programme topics and items known, in order to improve and extend the contents of the project.

Da alcuni anni, presso la Commissione delle Comunità Europee, attraverso la Direzione Generale per la Scienza, Ricerca e Sviluppo, è stata avviata un'Azione concertata (Cost 64b) relativa ai microinquinanti organici nelle acque.

Partecipano a questa Azione, fornendo le esperienze acquisite nel settore al livello nazionale, i dieci Stati Membri delle Comunità Europee ed altri Paesi opportunamente invitati. In particolare, a livello Comunitario, vengono organizzate le riunioni dei gruppi di lavoro a seconda dei filoni in cui si articola il programma generale. A dette riunioni i vari Paesi partecipano con propri rappresentanti, esperti nei vari settori considerati. Esiste anche un coordinamento a livello nazionale, che, per l'Italia, è affidato all'Istituto di Ricerca sulle Acque.

La CEE non finanzia le attività di ricerca che vengono svolte al livello nazionale, ma recepisce i risultati delle varie attività sperimentali mettendo tutti i Paesi in condizione di confrontarli attraverso la promozione di riunioni ad hoc ed organizzando Simposi con scadenze biennali(*).

(*) In occasione delle riunioni dei gruppi di lavoro la CEE rimborsa le spese di missioni per un esperto nazionale, mentre in occasione di Simposi e di riunioni generali del Comitato, che gestisce il progetto, detto rimborso viene esteso a 3 persone, di cui una si identifica con il delegato nazionale membro del Comitato.

I vantaggi dell'Azione concertata consistono principalmente nella possibilità di scambio di informazioni scientifiche tra gli esperti dei vari Paesi, con utili ripercussioni sugli orientamenti futuri delle attività di ricerca.

L'azione catalizzatrice, come si è detto prima, viene svolta direttamente dalla CEE, che, con l'aiuto degli esperti nazionali, predispone i programmi da sottoporre, considerato che esiste un impegno finanziario, all'approvazione del Consiglio della CEE.

Una sintesi del progetto, previsto per il biennio 1984-1985 (terzo programma in ordine di tempo) ed articolato in 4 temi principali ed in linee di ricerca (ancora provvisorie), è la seguente:

1. Metodologie analitiche e trattamento dei dati

a) *Tecniche analitiche di base*

- Campionamento e trattamento del campione
- Gascromatografia
- Cromatografia liquida ad alta risoluzione
- Spettrometria di massa
- Altre tecniche

b) *Problemi analitici specifici*

- Classi selezionate di composti (in particolare quelle evidenziate nell'ambito della Direttiva CEE 76/464).
- Paraffine clorurate
- Tensioattivi
- Candeggianti ottici
- Composti metallorganici

c) *Raccolta e trattamento dei dati analitici*

2. Comportamento chimico/fisico di microinquinanti organici nell'ambiente acquatico

- Meccanismi di distribuzione e di trasporto
- Relazione tra attività e struttura
- Possibilità di assunzione e accumulazione da parte di organismi biologici

3. Reazioni di trasformazione nell'ambiente acquatico

- Reazioni chimiche e fotochimiche
- Trasformazioni biologiche.

4. Comportamento e trasformazione di microinquinanti organici nei processi di trattamento dell'acqua

- Infiltrazione (processi naturali di trattamento affidati ai terreni)
- Trattamento di acque di scarico
- Trattamento di acque potabili

Sulla base delle indicazioni sopra riportate si invitano gli esperti nazionali, che operano nei settori sopra individuati o che hanno intenzione di affrontare dette tematiche, di far conoscere a questo Istituto il loro reale interesse ed eventualmente le osservazioni e le critiche per migliorare o allargare il contenuto del programma.

Tali notizie dovranno pervenire entro il 31 agosto del corrente anno.

Ulteriori notizie su detto programma potranno essere richieste direttamente al Dott. T. La Noce, delegato nazionale presso il Comitato di concertazione Cost della CEE, o al Dr. A. Liberatori, membro di Gruppi di lavoro CEE, al seguente indirizzo:

Istituto di Ricerca sulle Acque - Via Reno, 1 - 00198 Roma

Tel. (06)-841451 - Telex 614588

IL PROBLEMA DELLA DETERMINAZIONE DEL SELENIO NELLE ACQUE: ANALISI E PROPOSTE

A. Bianchi*, L. Campanella**, R. Carfagna**, G. De Angelis**, T. Ferri** e G.F. Gaggino***

*Anic Agricoltura, S. Donato Milanese

**Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma

***Istituto di Ricerca sulle Acque, Reparto di Brugherio, C.N.R.

Riassunto

Il carattere cancerogeno dei reattivi comunemente impiegati per la determinazione spettrofotometrica del selenio nelle acque, pone con urgenza il problema di un metodo alternativo per quanto più possibile affidabile. Con questo fine vengono qui presentate un'ipotesi di metodo polarografico ed una proposta in forma di metodo ufficiale mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

Summary

The supposed cancerigen characteristic of the reagents used for the determination of selenium in water suggests the setting up new analytical methods as reliable as possible. For this reasons are reported both an ipothesis of polarographic method and a proposal of official method by atomic absorption spectrometry.

Introduzione

Il selenio è un non metallo del gruppo VI A del sistema periodico collocato tra zolfo e tellurio e, nel IV periodo, tra arsenico e bromo.

Scoperto nel 1817 da Berzelius, fu valorizzato nel 1873 quando Smith rilevò che la resistenza elettrica di questo elemento diminuisce con l'aumentare dell'intensità delle luce incidente, ponendo le basi per l'avvento della cellula fotoelettrica (Giva, 1974).

Il selenio è presente in diverse modificazioni allotropiche e forma diversi composti sia organici che inorganici, molti dei quali sono isoformi (Cooper, 1974).

Ampliamente distribuito, sebbene in piccole concentrazioni, nella crosta terrestre il selenio ha una abbondanza di circa 7×10^{-5} % in peso, vicina a quella di cadmio e antimonio; è contenuto in grandi varietà di minerali, meteoriti, materiali vulcanici, terreni, olii minerali, acque e piante.

Vari autori hanno trattato diffusamente della sua presenza nel suolo, del suo arricchimento e impoverimento, della sua tendenza ad accompagnare lo zolfo, nonché della sua capacità ad essere accumulato nelle piante in relazione alla forma e ai minerali in cui è contenuto.

La presenza del selenio negli organismi viventi è strettamente dipendente dalla forma in cui si trova, dalla quantità e dalla specie di organismo; esso rientra anche nella composizione di molte proteine, ma la sua rilevazione e caratterizzazione richiede metodi di analisi estremamente accurati e con basso limite di rilevabilità.

La chimica analitica del selenio è ben definita sia su scala macro che micro.

L'associazione frequente con il tellurio non presenta seri problemi, in quanto il selenio può essere facilmente separato per volatilizzazione o precipitazione selettiva.

Per la macro determinazione i metodi gravimetrici e volumetrici tradizionali sono quelli più impiegati; per la micro invece, sebbene molte tecniche strumentali possono essere impiegate con successo, largamente accettabili sono la determinazione colorimetrica e fluorometrica, impiegando reattivi quali: 3,3 diamminobenzidina e il 2,3 diamminonaftalene.

Il selenio è stato identificato come un costituente secondario dell'acqua potabile in un intervallo di concentrazione compreso tra 0,1 e 100 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Il Department of Health degli U.S.A. pone come limite superiore di sicurezza il valore di 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ (U.S. Dept. of Health, 1962).

Il valore medio dei contenuti in selenio dei più importanti oceani è di 0,09 $\mu\text{g}/\text{l}$, ma sono note variazioni in funzione della posizione geografica e della profondità.

Numerosi prodotti comuni contengono selenio anche in concentrazione relativamente elevata:

Prodotti	Concentrazione (p.p.m)
Carta ufficio	0,01-0,06
Cartone	0,013-0,05
Giornali	0,04
Tabacco sigarette	0,04-0,13
Tabacco pipa	0,08-0,09
Tabacco sigaro	0,33-9,01
Olio combustibile	0,5-1,1
Pesce	0,2-1

Il selenio assieme al tellurio è ottenuto generalmente come sottoprodotto della raffinazione elettrolitica del rame, e più precisamente dei fanghi anodici che si formano in questo processo.

Poiché il selenio è principalmente impiegato nell'industria vetraria, degli smalti e pigmenti, dei coloranti, dell'acciaio, nella xerografia e fotografia, nei raddrizzatori di corrente, nelle cellule fotoelettriche, nei catalizzatori, lo si ritrova nei rispettivi scarichi.

Utilizzazioni secondarie si hanno anche nella industria della gomma, in dermatologia, in veterinaria, in apicoltura, in fotografia, nell'industria chimica e metallurgica (Cooper, 1974).

Ha effetti notevoli sui sistemi biologici: i suoi composti infatti funzionano da antiossidanti biologici, inibiscono la divisione cellulare, causano alterazioni morfologiche (Cooper, 1974), sono associati a meccanismi eccitativi dei processi visivi.

Il selenio interagisce sul piano nutritivo con alcuni composti quali la vitamina E, amminoacidi solforati e metalli pesanti; inoltre con solfato (antagonismo biologico), con arsenico (l'arsenito è antidoto contro l'avvelenamento cronico e acuto) e con il fosfato.

Il ruolo biologico del selenio è in parte sconosciuto sia negli organismi primitivi che nelle piante e animali, anche se viene fissato in 0,04-2 ppm il limite di attività biologica; più chiara risulta invece la sua azione tossicologica.

L'assorbimento dei composti del selenio da parte del corpo umano avviene usualmente attraverso i

polmoni e la pelle, ma può anche avvenire attraverso l'ingestione di cibi cresciuti in aree selenifere; infatti è opinione largamente condivisa che su terreni seleniferi crescano piante altamente tossiche, a causa delle notevoli quantità di selenio da loro accumulate.

I sintomi dell'intossicazione si manifestano con depressione, languore, nervosismo, gastriti, dermatiti, vertigini, mentre l'accumulo del selenio avviene nel pancreas, fegato, rene, milza e polmoni.

Quasi mai l'intossicazione da selenio è irreversibile o mortale. In ogni caso i limiti di tossicità del selenio come antiossidante biologico vengono stabiliti in 4-5 (0,1-10) p.p.m.

L'esame delle urine viene utilizzato per il controllo della concentrazione del selenio nel corpo umano, in condizioni normali il tasso di selenio è di 10 $\mu\text{g/l}$ contro valori anche di alcune centinaia di $\mu\text{g/l}$ per persone esposte.

Circa le forme e i composti, sotto i quali il selenio esercita la propria tossicità, c'è da osservare che la questione è condizionata dal pH, dal potenziale red-ox, dall'attività microbiologica; comunque il selenio elementare è la forma meno tossica, a meno che non si tratti di fumi o polveri, mentre il seleniuro di idrogeno è senz'altro il più tossico creando gravi irritazioni delle mucose.

Di media tossicità sono i seleniti e seleniati, più tossici comunque i primi che i secondi; di minore tossicità i composti selenio-organici ed i seleniuri di cadmio, rame, piombo.

1. Stato dell'arte

La determinazione del selenio può avvenire sia con metodi classici volumetrici o gravimetrici (Vogel, 1961) che con metodi strumentali. L'analisi volumetrica può essere basata o sulla ossidazione del Se (IV) da parte di una soluzione di permanganato e successiva titolazione dell'eccesso di questo, o mediante ossidazione da parte di Se (IV) dello ioduro e titolazione dello iodio formatosi. L'analisi gravimetrica si basa invece sulla separazione quantitativa del selenio come selenio elementare.

Metodi strumentali di analisi del selenio nelle acque:

a) Metodo Gas-Cromatografico

Si basa sulla determinazione diretta del selenio il quale, reagendo con composti quali: 1, 2 diammino-3,5 dibromobenzene (Shimoishi et al., 1978); 4-nitro-O-fenilendiammina (Shimoishi, 1973); 2,3 diamminonaftalene (Young et al., 1973), dà luogo, a secondo del tipo, a complessi piazselenoli diversi: 4,6-dibromopiazselenol (Shimoishi et al., 1978); 5-nitropiazselenol (Shimoishi, 1973), estratti successivamente con un solvente organico apolare: esano (Shimoishi et al., 1978; Shimoishi, 1973) toluene (Young et al., 1973).

Come rivelatore viene usato quello a cattura di elettroni (Shimoishi, 1973; Young et al., 1973).

Un altro metodo (Nakamuro et al., 1972) utilizza invece una estrazione preliminare del selenio dal campione con HCl (17%) a caldo. Il selenio viene quindi fatto reagire con 4-cloro-O-fenilendiammina che dà luogo alla formazione del complesso 5-cloropiazselenol o con 4-nitrostalodiammina (Wan et al., 1973).

b) Metodo Fotometrico

I composti del selenio vengono analizzati, con tecniche fotometriche, dopo riduzione di questo in presenza di catalizzatori (Wan et al., 1973; Kawashima, 1978; Mesman et al., 1971; Bowling et al., 1974), con blu di metilene (Kawashima, 1978; Mesman et al., 1971), determinando il selenio elementare, sotto forma di sol, per comparazione con soluzioni standards dello stesso (Bowling et al., 1974).

Per via spettrofotometrica il selenio può anche essere determinato utilizzando reattivi particolari

quali la dimercaptopirimidina (limite di rivelabilità molto basso, interferenze Fe (III), Cu (II), Mo (VI), Hg (II), ossidanti e riducenti forti (Izquierdo et al., 1981), l'1-10-fenantrolina-tetrabromofluoresceina (Idriss et al., 1980), la metiomeprazina (ambiente fosforico, $\lambda = 644$ nm) (Gowda et al., 1980) l'acetotioacetanilide ($\lambda = 400$ nm, modeste interferenze (Pal et al., 1979) e soprattutto il ditizone ($\lambda = 620$ nm, interferenze negative da parte di Fe (III) e Cu (II) per concentrazioni 100 volte maggiori di quelle del selenio, precisione elevata (Campbell et al., 1980), l'o-fenilendiammina (pH 1,5-2,5 $\lambda = 335$ nm senza interferenze) (Zlobin, 1978) e derivati (Kasterka, 1980).

c) Metodo Fluorometrico

La procedura generalmente seguita per la determinazione del selenio, presente nelle acque, per via fluorometrica è basata sulla rilevazione del complesso fortemente fluorescente: nafto-(2,3-d)-2-seleno-1,3-diazolo che il selenio forma con il 2,3-diamminonaftalene (Sidelnikova et al., 1967; Izquierdo et al., 1981; Gowda et al., 1980; Pal et al., 1979), dopo estrazione dello stesso con cicloesano (Sidelnikova et al., 1967; Izquierdo et al., 1981) con un recupero $\sim 95\%$.

d) Metodo per Fluorescenza a raggi-X

L'analisi, con il metodo di fluorescenza a raggi X, del selenio presente in soluzioni molto diluite si effettua dopo preconcentrazione tramite scambiatori ionici (Campbell et al., 1980; Zlobin, 1978) carbone attivo (Kasterka, 1980), coprecipitazione con ammoniopirrolidinditiocarbammato (Sugimura et al., 1977; Hiraki et al., 1973), dietilditiocarbammato o 1-(2-piridilazo)-2-naftolo (Roihle, 1972).

e) Metodo per Assorbimento atomico

La determinazione del selenio per assorbimento atomico viene effettuata utilizzando come sistema di atomizzazione: la fiamma (Rankin, 1973; Nazarenko, 1978; Toussaint et al., 1972), fornetti di grafite semplici (Toussaint et al., 1977; Robberecht et al., 1980; Prodzynsty et al., 1976; Van der Sloot et al., 1980; Watanabe et al., 1972; Lansford et al., 1974; King et al., 1975; Maire et al., 1978; Kunselman et al., 1976; Willey et al., 1972) o modificati (Cantle, 1978; Sefzik, 1978) oppure celle di silice (Kamada et al., 1975; Caldwell et al., 1974; Goulden et al., 1974; Morrow et al., 1976).

Il selenio, dopo opportuni processi di preconcentrazione del campione, viene determinato come H_2Se utilizzando riducenti quali il $SnCl_2$ (Rankin, 1973) o $NaBH_4$ (Nazarenko, 1978; Toussaint et al., 1972; Kunselman et al., 1976; Kamada et al., 1975; Caldwell et al., 1974; Goulden et al., 1974).

f) Metodo per Attivazione neutronica

Il campione viene portato a secchezza mediante evaporazione o congelamento (liofilizzazione), quindi è irradiato con un flusso di neutroni (10^{13} - $10^{14}/cm^2$ sec) per un tempo variabile da 8 a 12 ore.

Dopo aver ridisciolti il campione, il selenio viene separato con diversi sistemi: osmosi inversa (Emmel et al., 1977) scambio ionico (Pierce et al., 1976), precipitazione con $N_2H_4 \cdot HCl$ (Baird et al., 1974; Baird et al., 1972), coprecipitazione con idrossidi (Reichert et al., 1978; Dujmovic, 1976) o con solfuri (Nakashima, 1979; Cutter, 1978), adsorbimento su carbone attivo (John, 1971; Tanneret et al., 1972; Abdullaev et al., 1971; Nagatsuka et al., 1974; Nagatsuka et al., 1976).

L'analisi spettrometrica dei raggi γ emessi viene effettuata tramite un rivelatore a Ge(Li).

Il manuale dei metodi analitici per il dosaggio degli inquinanti nelle acque, edito dall'IRSA (CNR) prevede per il dosaggio del selenio nelle acque il metodo seguente:

Metodo alla diamminobenzidina (Spettrofotometria di assorbimento nel visibile)

Il metodo comporta il dosaggio spettrofotometrico del selenio e si basa sulla reazione, rapida a caldo, fra $Se(IV)$ e la 3,3-diamminobenzidina in ambiente acido (pH = 1,5).

Tale reazione porta alla formazione di un complesso intensamente colorato in giallo e caratterizzato da un rapporto molare metallo/3,3-diamminobenzidina pari a 2:1.

Il complesso viene estratto quantitativamente con un solvente organico non polare (es. toluene) a pH intorno alla neutralità, o subalcalino (< 10); esso conferisce alla soluzione toluenica una colorazione gialla a 420 nm; la soluzione segue la legge di Lambert e Beer fino ad una concentrazione massima di selenio pari a 0,005 mg/ml di solvente organico.

Il campione di acqua da analizzare viene trattato con permanganato per ossidare tutti i composti del selenio a seleniati.

Molti composti organici non sono completamente ossidati, ma eventuali legami Se-C presenti vengono scissi dal trattamento con permanganato.

Dopo evaporazione a secco del campione, in presenza di sali di calcio per evitare perdite del selenio, il residuo viene ripreso con HCl concentrato e successivamente diluito e riscaldato per ridurre il selenio VI a selenio IV.

Si tratta poi con EDTA per eliminare possibili interferenze di metalli polivalenti.

Dopo aggiunta di 3,3-diamminobenzidina a pH 1,5 ed estrazione con toluene a pH 7-9 del complesso formatosi, si misura l'assorbanza della soluzione organica a 420 nm; la minima quantità rivelabile è di 0,001 mg nei 10 ml di soluzione toluenica finale, con vaschette di 5 cm di cammino ottico.

Sostanzialmente da questa analisi si può concludere che, escludendo metodi di difficile applicazione routinaria, le soluzioni concrete per la determinazione del selenio nelle acque sono sostanzialmente tre: quella spettrofluorimetrica, quella mediante assorbimento atomico e quella colorimetrica. Di queste le prime due presentano l'inconveniente di essere affette da notevoli interferenze e, nel caso dell'assorbimento atomico, anche da limiti di rivelabilità (intorno a 0,1 ppm) non congrui con le esigenze analitico-legislative (la legge n. 319: «Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento» prevede un limite massimo di 30 $\mu\text{g}/\text{l}$, tabelle A e C); la terza infine è resa poco praticabile in prospettiva dal fatto che il reattivo che fornisce i risultati più affidabili, e cioè la diamminobenzidina, è stato definitivamente classificato come cancerogeno.

Nasce pertanto la necessità di metodi alternativi e la direzione nelle quali muoversi sembrano tre: messa a punto di metodi del tutto nuovi, individuazione di reattivi per determinazioni colorimetriche che siano al tempo stesso affidabili analiticamente e sicuri dal punto di vista tossicologico, introduzione di varianti ai metodi proposti che ne facciano superare i limiti attuali.

Per quanto riguarda il primo punto esso è tra l'altro allo studio del gruppo di lavoro dell'IRSA sulla determinazione dei metalli; per gli altri due il presente lavoro vuole rappresentare un concreto contributo articolato in una proposta di metodo per la determinazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, formulata sulla linea di un recente lavoro (Bianchi et al., 1980), basato sulla trasformazione del selenio in H_2Se che consente di superare alcune notevoli interferenze, qui già presentata in forma di metodo ufficiale IRSA e corredata dei risultati di alcune prove di verifica e nella esposizione dei risultati ottenuti in una ricerca sul comportamento e la determinazione polarografica ad impulsi e di stripping del selenio in acque di varia natura.

Bibliografia

ABDULLAEV, A.A.; NISHANOV, P.K. & SHARIPOV, E.B. (1971): *Neitron Aktiv. Anal.*, 125-127.

ABDULLAEV, A.A.; SAHARIPOV, E.B.; KHUDAIBERGENOV, U. & KHASANOV, A.S. (1971): *Izv. Akad. Nauk. Uzb. SSR. Ser. Fiz. Mat. Nauk*, 15, 17-22.

BAIRD, R.B. & GABRIELIAN, S.M. (1974): *Appl. Spectrosc.*, 28, 273-274.

- BAIRD, R.B., POURIAN, S. & GABRIELIAN, S.M. (1972): *Anal. Chem.*, **44**, 1887-1889.
- BIANCHI, A. & BELANZONI, R., (1980): *Inquinamento*, 57-61.
- BOWLING, J.L.; DEAN, J.A. & GOLDSTEIN, G. (1974): *Anal. Lett.*, **7**, 205-213.
- CALDWELL, J.; YEE, L.M. & McFARREN, E.F. (1974): *Proc. Awwa Water Anal. Technol. Conf.*, **XI**, 1-8.
- CAMPBELL, A.D. & YAHAYA, A.H. (1980): *Anal. Chem. Acta*, **119**, 171-174.
- CANTLE, J. (1978): *Lab. Equip. Dig.*, **16**, 95-101.
- COOPER, W.C. (1974): *Selenium* (N.Y., Ed. Zingaro), pp. 1-28.
- CUTTER, G.A. (1978): *Anal. Chem. Acta*, **98**, 59-66.
- DRINKING WATER STANDARDS, US Dept of Health Educ. and Welf. (1962): *Public Health Service Pub.* 956.
- DUJMOVIC, M. (1976): *GIT Fachz. Lab.*, **20**, 336-338.
- EMMEL, R.H.; SOTERA, J.J.; LEIGHTY, D.A. & KALN, H.L. (1977): *Am. Lab. (Fairfield Coun.)*, **9**, 93-103.
- GIUA, M. (1974): *Trattato di chimica industriale*, 2^a Ed., v. 4 (Firenze, USES Ed. Sci.) p. 360.
- GOULDEN, P.D. & BROOKSBANK, P. (1974): *Anal. Chem.*, **46**, 1431-1436.
- GOWDA, H. & ACHAR, B.N. (1980): *Indian J. Chem.*, Sect. A, **19A** (2), 178-179.
- HEUSS, E. & LIESER, K.H. (1979): *J. Radioanal. Chem.*, **50**, 289-302.
- HIRAKI, K.; YOSHII, O.; HIRAYAMA, H.; NICHIKAWA, Y. & SHIGEMATSU, R. (1973): *Bunseki Kagaku*, **22**, 712-718.
- IDRISS, K.A.; SELEIM, M.M. & ABU-BAKR, M.S. (1980): *Mikrochim. Acta*, **2**, 179-181.
- ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE (1979): «Metodi Analitici per le Acque: Selenio», *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11** (2).
- IZQUIERDO, A.; PRAT, M.B. & ARAGONES, J. (1981): *Analist*, **106**, 720-723.
- KAMADA, T.; KUMAMARU, T.; YAMAMOTO, Y. (1975): *Bunseki Kagaku*, **24**, 89-94.
- KASTERKA, B. (1980): *Chem. Anal. (Warsaw)*, **25**, 215-221.
- KAWASHIMA, T. (1978): *Kagoshima Daigaku Rika Hokoku*, **27**, 123-132.
- KHUDAIBERGENOV, U.; UMAROV, M.U.; YULDASHEVA, K.T. & GANIEVA, K. (1977): *Dokl. Akad. Nauk. Uzb. SSR.*, **9**, 23-25.
- KING, H.G. & MORROW, R.W. (1975): Report 1974. Avoil Dep. NTIS from *Nucl. Sci. Abstr.* 1975, **31**, Abstr. n. 8040.
- KUNSELMAN, G.C. & HUFF, E.A. (1976): *Az. Absorpt. Newsl.*, **15**, 29-32.
- KUZNETSOVA, G.V.; KHUDAIBERGENOV, U., UMAROV, M.U. & IBRAGIMOV, D.S. (1975): *Radiozot. Metody Issled. Gidrogeol. Mater. Resp. Konf.*, 62-63.
- LANDSFORD, M.; McPERSON, E.M. & EISHMAN, M.J. (1974): *At. Absorpt. Neswl.*, **13**, 103-105.
- LIESER, K.H.; CALMONO, W.; HEUSS, E. & NEITZERT, V. (1977): *J. Radioanal. Chem.*, **37**, 717-726.
- MAIRE, G. & FLEURY, M. (1978): *Bull. Liaison Lab. Ponts. Chaussees*, **95**, 152-154.
- MASEE, R.; VAN DER SLOOT, H.A. & DAS, H.A. (1977): *J. Radioanal. Chem.*, **35**, 157-165.
- MESMAN, B.B. & DOPPELMAYR, H.A. (1971): *Anal. Chem.*, **43**, 1346-1348.
- MORROW, R.W.; FUTRELL, T.L. & ADAMS, T.T. (1976): *Environ. Anal. (Pap. Ann. Meet. Fed. Anal. Chem. Spectrosc. Soc.)* 3rd, 191-205.
- NAGATSUKA, S. & TANIZAKI, Y. (1976): *Radioisotopes*, **25**, 375-380.

- NAGATSUKA, S., TANIZAKI, Y. & OKANO, Y. (1974): *Radioisotopes*, 23, 693-699.
- NAKAMURO, N.; SAYATO, Y.; TANOMURA, M. & OSE, Y., (1972): *Eisei Kagaku*, 18, 273-277.
- NAKASHIMA, S. (1979): *Anal. Chem.*, 51, 654-656.
- NAZARENKO, I.I. (1978): *Zh. Anal. Khim.*, 33, 157-159.
- PAL, T. & DAS, J. (1979): *J. Indian Chem. Soc.*, 56, 791-793.
- PIERCE, F.D.; LAMOREAUX, T.C.; BROWN, H.R. & FRASER, R.S. (1976): *Appl. Spectrosc.*, 30, 38-42.
- PRODZYNSKI, A.H.; HENRY, R.E. & STEWART, J.S. (1976): *J. Radioanal. Chem.*, 32, 219-228.
- RANKIN, J.M. (1973): *Environ. Sci. Technol.*, 7, 823-824.
- REICHERT, J.K. & GRUBER, H. (1978): *Vom Wasser*, 51, 191-197.
- ROBBERECHT, H.J. & VAN GRIEKEN, E. (1980): *Anal. Chem.*, 52, 449-453.
- ROIHLE, J.A., (1972): *Environ. Sci. Technol.*, 6, 621-622.
- SEFZIK, E. (1978): *Vom Wasser*, 50, 285-299.
- SHIMOISHI, Y. (1973): *Anal. Chim. Acta*, 64, 465-468.
- SHIMOISHI, Y. & TOEI, K. (1978): *Anal. Chim. Acta*, 100, 65-73.
- SIDEL'NIKOVA, V.D. & LEONT'EVA, A.A. (1967): *Metody Khim. Sostav. Miner.*, 101-104.
- SUGIMURA, Y. & SUZUKI, Y. (1977): *Nippon Kaiyo Gakkai Shi.*, 33, 23-29.
- TANNER, T.M.; RANCITELLI, L.A. & HALLER, W.A. (1972): *Water, Air, Soil, Pollut.*, 1, 132-143.
- TOUSSAINT, C.J.; AINA, G. & BO, F. (1977): *Anal. Chim. Acta*, 88, 193-196.
- TOUSSAINT, C.J.; AINA, G. & BROOThAERTS, J. (1972): *Euratom Rep.*, n. 5060, 376-378.
- VAN DER SLOOT, H.A. (1976): *ECN (Rep.)*, ECN-1, 215.
- VAN DER SLOOT, H.A. (1979): *Chem. Weekbl. Mag.*, 297-299.
- VAN DER SLOOT, H.A. & LUTEN, J.B. (1976): *Meas. Detect. Control. Environ. Pollut. Proc. Int. Symp.*, 435-448.
- VAN DER SLOOT, H.A.; MASEE, R. & WALSH, G.D. (1977): *Proc. Int. Conf. Nucl. Methods Environ. Energy Res.*, 3 rd. 560-568.
- VOGEL, A.I. (1961): *A text-book of quantitative inorganic analysis* (London, Ed. Longmans) 3 ed., pp. 302-303.
- WAN, S.; XU, F.; JIN, X., & LI, C. (1973): *Huanjing Kexue*, 2, 419-421.
- WATANABE, H.; BERMAN, S. & RUSSEL, D.S. (1972): *Talanta*, 19, 1363-1365.
- WILLEY, B.F.; DUKE, C.M.; WOJCIESZA, K.A.L. & THOMAS, C.T. (1972): *J. Am. Wat. Works Ass.*, 64, 303-306.
- YOUNG, J.W. & CHRISTIAN, G.D. (1973): *Anal. Chim. Acta*, 65, 127-138.
- ZLOBIN, V.K. (1978): *Metody Anal. Kontrolya Kach. Prod. Khim Prom-sti*, 32-26.

2. Determinazione mediante spettrofotometria di assorbimento atomico

Principio del metodo

Questo metodo, che consente la determinazione del selenio nelle acque naturali (dolci e marine), nelle acque di scarico industriale e nelle acque reflue urbane, si basa sulla mineralizzazione acida del campione e sulla successiva determinazione del selenio totale allo spettrofotometro di assorbimento atomico alla lunghezza d'onda di 196 nm, previa formazione dell'idruro H_2Se ottenuto per reazione con sodio boridruro ed atomizzato in cella di quarzo, in fiamma aria-acetilene.

La determinazione del selenio disciolto si effettua direttamente sul campione di acqua previamente filtrata su membrane filtranti a porosità di $0.45 \mu m$.

Campo di applicazione

Il metodo, che ha una elevata sensibilità, presenta un campo di applicazione compreso fra 0 e $30 \mu g/l$ di selenio per campioni da 10 ml.

Interferenze e cause di errore

La maggior parte delle interferenze vengono annullate poiché gli idruri volatili sono allontanati dalla soluzione per evaporazione lasciando nella stessa diverse sostanze potenzialmente interferenti.

Le interferenze più significative sono date da quegli elementi che, come il selenio, danno luogo a formazione di idruri volatili e cioè: Hg, Bi, As, Sn, Sb e Te.

Operando su due soluzioni contenenti 10 e $20 \mu g/l$ ed utilizzando campioni a concentrazioni sempre crescenti degli elementi citati, si sono potute verificare interferenze negative (attenuazione del segnale di assorbimento) in presenza di As, Sn, e Sb quando i rapporti metalli/Se erano: 50:1 per As e Sn, 100:1 per Sb.

Anche il nichel ed il rame interferiscono rispettivamente con rapporti Ni/Se 200:1 e Cu/Se 10:1. Nessuna interferenza è stata riscontrata da parte dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi fino a concentrazioni pari a quelle presenti nell'acqua di mare.

Osservazioni

L'uso della cella di quarzo per l'atomizzazione dell'idruro è andato man mano aumentando per la maggiore sensibilità ottenuta.

La tecnica è altamente sensibile sia utilizzando lampade EDL che lampade a catodo cavo (HCL) convenzionali. È assolutamente necessario, utilizzando le lampade a catodo cavo, riscaldare la cella di quarzo per almeno 15-20 minuti prima dell'analisi per ottenere la stabilizzazione del sistema. Nel caso si usino lampade EDL può essere conveniente attuare il preriscaldamento.

Il volume utilizzabile nella determinazione è compreso fra 10 e 50 ml di campione. Quello ottimale è di 10 ml.

Oltre a 30 ml si possono presentare inconvenienti legati al trascinarsi di goccioline di soluzione nella cella di lettura da parte del gas di trasporto.

Campionamento e preparazione del campione

Il campionamento delle acque di scarico viene effettuato secondo quanto descritto nel Manuale IRSA.

Per la conservazione dei campioni si raccomanda l'utilizzo di contenitori di polietilene e, per:

— determinazione del selenio disciolto: filtrare sul posto su membrane filtranti a porosità di $0,45 \mu\text{m}$ e aggiungere 3 ml di HNO_3 1:1 per litro di campione;

— determinazione del selenio totale: aggiungere 5 ml di HNO_3 conc. per litro di campione.

I campioni così trattati possono essere conservati per un tempo di due mesi dal momento del prelievo.

Apparecchiature

1 - Spettrofotometro ad assorbimento atomico, corredato di dispositivo per la correzione automatica dell'assorbimento non specifico, di lampade EDL o HCL e di un registratore grafico.

2 - Apparecchio per la generazione degli idruri metallici corredato di una cella al quarzo per l'atomizzazione degli idruri lungo il cammino ottico dello spettrofotometro (vedi schema di Fig. 2.1) tipo MHS-10 o MHS-20 o MHS-1 della Perkin Elmer.

3 - Vetreria normale da laboratorio. Lavare tutta la vetreria prima con soluzione alcalina di EDTA all'1% e poi con acido nitrico 1:9 caldo e sciacquare con acqua prima dell'uso.

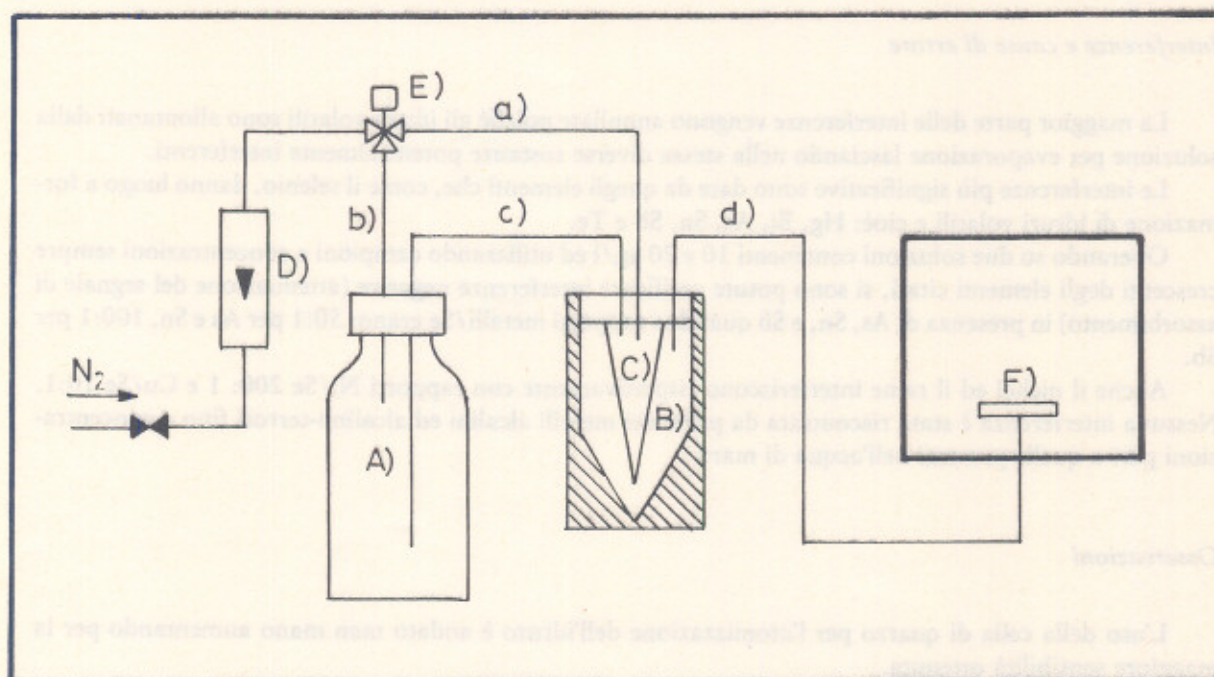


Fig. 2.1. -Apparecchiatura per la generazione e la misura degli idruri

A = bottiglia del riducente

B = contenitore di reazione

C = cono di immersione

D = misuratore portata gas di trasporto

E = valvola multivie

F = cella di quarzo

a = b = c = d: tubi di raccordo riforniti dalla casa.

Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi e l'acqua, indicata nel seguito, deve essere distillata e/o deionizzata.

- Acido cloridrico concentrato al 30%;
- Acido cloridrico al 3%: diluire 100 ml dell'acido cloridrico al 30% ad 1 litro con acqua;
- Acido nitrico concentrato ($d = 1,42$);
- Sodio idrato all'1%: sciogliere 1 g NaOH in 100 ml di acqua;
- Soluzione alcalina riducente di sodio boroidruro (NaBH_4) al 4%: sciogliere 4 g di NaBH_4 in 100 ml di NaOH all'1%. In soluzione alcalina il sodio boroidruro è molto stabile.

Il NaBH_4 libera idrogeno a contatto con acidi; dovrà quindi essere trattato e conservato secondo le indicazioni del fornitore;

- Soluzione madre di Selenio: sciogliere 1,000 g di Se metallico in 5 ml di HNO_3 concentrato, operando sotto cappa di aspirazione, evaporare fino quasi a secchezza, aggiungere 2 ml di acqua ed evaporare ulteriormente fino a piccolo volume. Riprendere con HCl al 10% portando a volume di 1 litro (1 ml = 1 mg Se).

Soluzione standard di selenio: diluire la soluzione madre con HCl al 3% per preparare almeno 4 soluzioni standard tali da coprire l'intervallo di concentrazione in cui si presume possa essere compresa la concentrazione del campione in esame.

Di solito 1 ml di questa soluzione contiene 0,1 μg di Se.

- Azoto puro al 99,99%.

Procedimento

A) Taratura

La taratura va eseguita all'inizio e alla fine di ogni ciclo di analisi.

1 - In una serie di becher da 200 ml portare rispettivamente 0 (bianco) 10,0-20,0-30,0 ml di soluzione standard; aggiungere rispettivamente 40-30-20 ml di acqua, 5 ml di HCl conc. + 2 ml di HNO_3 conc. e scaldare moderatamente su bagno d'acqua oppure su piastra riscaldante fino a quasi secchezza. Riprendere il contenuto di ciascun becher con 4 ml di HCl conc. e 20 ml di acqua.

Travasare quantitativamente in una serie di matracci da 100 ml e portare a volume con acqua..

2 - Predisporre lo strumento, regolare la lunghezza d'onda a 196,0 nm e approntare l'apparecchio per la generazione degli idruri (vedi Fig. 2.1) sistemando la cella al quarzo sul cammino ottico dello spettrofotometro.

Fissare la posizione sul bruciatore ed i flussi dei gas (acetilene e aria) ed accendere la fiamma lasciando stabilizzare per almeno 10 minuti.

3 - Introdurre nel becher di reazione (B) dell'apparecchio per la generazione degli idruri 10 ml di ciascuna soluzione.

4 - Far defluire l'azoto (gas di trasporto) inizialmente nel recipiente di reazione (B), attraverso la linea «a», spurgando l'aria che potrebbe dar luogo ad esplosioni a contatto con l'idrogeno sviluppato nella reazione di riduzione del NaBH_4 in ambiente acido, quindi azzerare lo strumento.

5 - Premendo il pistoncino della valvola (E), si blocca il flusso lungo la linea «a» in modo che il gas di trasporto attraverso la linea «b» entra nella bottiglia del riducente (A) costringendo a fluire nel contenitore di reazione il NaBH_4 , attraverso la linea «c».

6 - La forma del cono di immissione (C), attraverso il quale il riducente viene in contatto con il campione, e la forma del contenitore stesso assicurano una buona agitazione del campione e quindi una reazione rapida e pressoché totale.

7 - L'idruro metallico SeH_2 che si sviluppa viene trascinato dal gas di trasporto lungo il tubicino «d» fino alla cella di quarzo, dove la fiamma aria-acetilene provoca l'atomizzazione.

8 - Si effettuano le letture degli standard e della prova in bianco dei reattivi (tutti i reattivi + HCl al 3%), registrando i picchi di ogni misura mediante registratore grafico, curando di lavare il contenitore di reazione (B) dopo ogni prova e spurgare l'aria dal sistema prima della formazione dell'idruro metallico.

9 - Tracciare la curva di taratura, ponendo in ascissa le concentrazioni di selenio, espresse in $\mu\text{g/l}$, ed in ordinata i corrispondenti valori di assorbanza, ricavati dalla misura dell'altezza dei picchi di assorbimento tracciati dal registratore.

Determinazione

Portare 100 ml di campione, precedentemente omogeneizzato per agitazione, in becher da 200 ml, aggiungere 5 ml di HCl conc., 2 ml di HNO_3 conc. e scaldare moderatamente su bagno d'acqua oppure su piastra fino quasi a secchezza. Nel caso di presenza di sostanze organiche non facilmente ossidabili, è consigliabile aggiungere ulteriormente 2 ml di miscela solfonitrica ed evaporare fino a quasi secchezza.

Riprendere con 4 ml di HCl al 30% e 20 ml di acqua fino a completa soluzione. Travasare quantitativamente la soluzione in un matraccio da 100 ml e portare a volume con acqua. Effettuare l'analisi su un'aliquota di 10 ml di campione che ha subito la mineralizzazione.

Se nel campione sono presenti quantità ridotte di selenio riprendere il residuo portandolo a 50 ml di volume e quindi prelevare 10 ml per l'analisi.

Oppure si possono prelevare quantità maggiori di campione avendo cura di procedere con gli standard con uguali volumi.

Procedere all'analisi del campione in esame come descritto dal punto 2 al punto 8 registrando i valori delle assorbanze.

Per la determinazione del selenio disciolto, procedere come descritto dal punto 2 al punto 8, su un'aliquota di 10 ml di campione precedentemente filtrato.

Calcolo:

$$\text{Se } (\mu\text{g/l}) = (C - C_0) \cdot D$$

C = $\mu\text{g/l}$ di Se trovati nel campione in esame

C_0 = $\mu\text{g/l}$ di Se trovati nel bianco dei reattivi

D = eventuale fattore di diluizione.

Discussione e conclusioni

La metodologia descritta può essere utilizzata per la determinazione del selenio, presente sotto qualsiasi forma, contenuto in acque naturali, dolci e marine, in acque di scarico industriali ed urbane.

Al fine di verificare la bontà del metodo sono stati analizzati diversi campioni di acque naturali dolci a diverse concentrazioni di sali disciolti, marine, differenti scarichi industriali e reflui di impianti di depurazione di scarichi urbani nella cui rete di collettamento sono sversati effluenti industriali provenienti da industrie che utilizzano il selenio nel ciclo produttivo.

Ogni campione, previa aggiunta di quantità scalari di selenio, è stato trattato come descritto in metodologia. I risultati sono esposti nella Tab. 2.1 (a,b).

Tab. 2.1a - Contenuto di selenio in acque naturali dolci a differente composizione idrochimica (media di 5 determinazioni) e dopo aggiunte

	\bar{x}	+ 5	+ 10	+ 15	+ 20
F. Reno foce	0,1		10,1		20,0
F. Lambro	19,2	23,9	29,0	34,0	
F. Ticino (Oleggio)	0,1	5,0	9,9	15,0	
F. Ticino (Pavia)	0,5	5,9	10,5	14,9	20,4
L. Lugano	0,1	5,0		14,9	20,1
L. Monate	0,2	5,2	10,1	15,0	20,1
L. Varese	1,0	6,0	10,9		21,0

Tab. 2.1b - Contenuto di selenio in differenti scarichi industriali prima e dopo aggiunte

	x	+ 10	+ 20
Petrochimico	0,1	10,0	20,1
Industria elettronica	4,3	14,2	24,0
Refluo misto urbano e scarico industriale:			
— prima dell'impianto di trattamento	9,2	19,0	28,9
— dopo l'impianto di trattamento	0,1	10,0	20,0

Su un campione standard di 10 $\mu\text{g/l}$ sono state effettuate una serie di repliche al fine di valutare la riproducibilità della misura.

I valori relativi sono esposti nella Tab. 2.2 (a,b).

Tab. 2.2a - Curva di calibrazione del Selenio (1,5 % HCl)

		2 µg/l	0.020
		4 µg/l	0.043
		6 µg/l	0.061
		8 µg/l	0.084
		10 µg/l	0.110
		15 µg/l	0.160
		20 µg/l	0.211

Tab. 2.2b - Riproducibilità del segnale con standard da 10 µg Se/l

1	0.110	8	0.110	15	0.111
2	0.110	9	0.111	16	0.105
3	0.105	10	0.109	17	0.110
4	0.109	11	0.113	18	0.113
5	0.110	12	0.113	19	0.112
6	0.107	13	0.115	20	0.112
7	0.110	14	0.109	21	0.115

Valori ottenuti mediante lettura digitale.

Da quanto esposto si può dedurre che la tecnica utilizzata è altamente sensibile, molto riproducibile, praticamente esente da interferenze, esclusi i metalli che danno idruri volatili ed il nichel sia pure solo in concentrazioni molto elevate rispetto al selenio.

Il procedimento è molto semplice, non esige l'impiego di reattivi particolari ed utilizza strumentazione oggi largamente in commercio.

Il tempo necessario per la determinazione è in gran parte dovuto alla mineralizzazione e preparazione del campione da analizzare se si desidera eseguire l'esame del selenio totale, mentre per il selenio solubile il procedimento si riduce alla reazione per la formazione dell'idruro e alla lettura dei picchi di registrazione grafica.

Bibliografia

- ALLAWAY, W.H. (1969): in: *Trace Substance Environmental Health*, vol. 2, Proc. Univ. Missouri Confer. Annual. (Univ. Miss. Columbia, D.D. Hemphill Ed.), p. 181.
- ANDREN, A.W.; KLEIN, D.H. & TALMI, Y. (1975): *Envir. Sci. & Technol.*, **9**, 856-858.
- CHAMBERS, J.C. & Mac CLELLAN, B.E. (1976): *Anal. Chem.*, **48**, 2061-2066.
- CHAKRABARTI, C.L. (1968): *Analytica Chimica Acta*, **42**, 379-387.
- CHU, R.C.; BARRON, G.P. & BAUMGARDNER, P.K. (1972): *Anal. Chem.*, **44**, 1476.
- CORBIN, D.R. & BARNARD, W.T. (1976): *At. Absorption Newslett.*, **15**, 116-120.
- HASHIMOTO, Y. & WINCESTER, J.W. (1967): *Envir. Sci. Technol.*, **1**, 338-340.
- HASHIMOTO, Y.; KWANGAND, J.Y. & YANAGISAWA, S. (1970): *Envir. Sci. & Technol.*, **4**, 157-160.
- HUA HSU & HODGSON, G.W. (1978): *Envir. Sci. & Technol.*, **12**, 1039-1042.
- KLEIN, D.H.; ANDREN, A.W.; CARTER, J.A.; EMERY, J.F.; FELDMAN, C.; FULKERSTAN, W.; LYON, W.S.; OGLE, I.C.; TALMI, Y., VAN HOOK, P.I. & BOLTON, N. (1975): *Envir. Sci. & Technol.*, **9**, 973-979.
- LISK, D.I. (1972): *Adv. Agron.*, **24**, 267.
- OLSON, O.E. (1969): *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **52**, 627.
- OLSON, O.E. & FROST, E. (1978): *Envir. Sci. & Technol.*, **12**, 1039-1042.
- PASCAL, P. (1962): *Nouveau Traité de Chimie Minerale*, Tome XIII, (Paris, Masson), pp. 1738-1742.
- PIERCE, F.D. & BROWN, H.R. (1977): *Anal. Chem.*, **49**, 1417-1422.
- ROBBINS, W.B. & CARUSO, J.A. (1979): *Anal. Chem.*, **51**, 889A.
- Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, XIV Ed. (Washington, APHA).
- SHIMOISHI, Y. (1976): *Analyst*, **101**, 298-305.

3. Contributo per un'ipotesi di metodo polarografico

Sono state applicate tre tecniche:

- a) la polarografia classica
- b) la polarografia differenziale ad impulsi
- c) la polarografia di stripping.

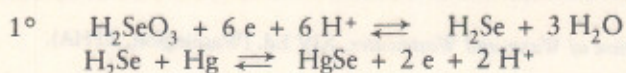
Anche se gli intervalli di concentrazione di interesse analitico nella matrice considerata possono essere soltanto analizzati con tecniche polarografiche non tradizionali, quali la polarografia differenziale ad impulsi e la polarografia di stripping, è stata sperimentata anche la polarografia classica, soprattutto per le informazioni che essa può fornire sui processi elettrodi.

Il comportamento polarografico del selenio è caratterizzato da una molteplicità di processi, relativi sia alle diverse specie presenti sia alla formazione di film a strati, che comportano il superamento di definite barriere energetiche.

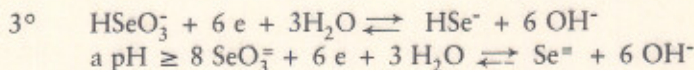
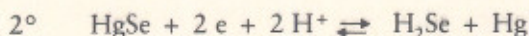
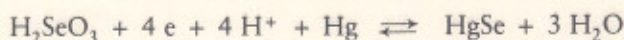
Sostanzialmente possono essere individuate due tendenze nell'interpretazione dei risultati degli studi sul comportamento polarografico del selenio: la prima giustifica la molteplicità dei processi con la molteplicità delle specie, in relazione alle condizioni sperimentali di pH; la seconda invece propende per una parzializzazione a stadi del processo globale di riduzione.

All'interno di questo comportamento (Tab. 3.1) il cui studio in funzione dei parametri sperimentali consente anche di evidenziare fenomeni di adsorbimento e di ottenere informazioni sugli equilibri del selenio in soluzione acquosa, possono però essere individuati un'onda polarografica e due picchi, rispettivamente nella polarografia differenziale ad impulsi e nella polarografia di stripping catodico, che consentono la determinazione polarografica dell'elemento in mezzi anche complessi, ai livelli di concentrazione (0,01-0,1 ppm) imposti dai controlli relativi alla normativa vigente. In particolare:

Tab. 3.1 - Comportamento polarografico del selenio. Processi elettrodi a potenziali negativi crescenti



reazione globale:



a) in polarografia classica sono evidenziate tre onde alle quali, attraverso uno studio sistematico, possono essere attribuiti i processi riportati in Tab. 3.1. L'onda di interesse analitico è caratterizzata da $E_{1/2}$ 1160 + 1660 mV vs ECS, campo di esistenza fra pH 3 e 10, intervallo di linearità di risposta (corrente limite vs concentrazione) fra 1 e 25 ppm, pH ottimale di analisi 6,35;

b) in d.p.p. il picco analitico è caratterizzato da $E_p = 500 + 770$ mV, campo di esistenza fra pH 0 e 7,5, intervallo di linearità fra 35 e 200 ppb (in tampone acetico + EDTA) e fra 35 e 250 ppb (in HClO_4 1 M);

c) in polarografia di stripping il picco analitico è caratterizzato da $E_p = 500 + 770$ mV, campo di esistenza fra pH 0 e 7,5, intervallo di linearità di risposta (corrente di picco vs concentrazione di selenio) fra 0,05 e 3 ppb (in HClO_4 1 M) e fra 1 e 35 ppb (in tampone acetico + EDTA); la presenza dell'EDTA ha lo scopo di eliminare alcune interferenze metalliche che invece nel caso di ambiente perclorico possono essere superate mediante passaggio su resina chelex che non trattiene affatto il selenio.

In d.p.p. ed in polarografia di stripping accanto ai picchi analitici sono presenti altri picchi; i processi relativi sono sostanzialmente gli stessi evidenziati in polarografia classica.

Lo studio delle interferenze ha segnalato la buona specificità del metodo, che può ulteriormente essere migliorata con opportuni trattamenti (estrazione, passaggio della soluzione su scambiatore ionico, eventualmente in forma chelante, attacco solfo-nitrico per distruggere la sostanza organica presente e successiva riduzione del Se (VI) a Se (IV) per l'analisi: in questo caso però si osservano perdite medie di selenio dell'8%). In particolare non interferiscono zolfo e tensioattivi, mentre l'unica reale interferenza è quella del tellurio se presente a concentrazione > 100 ppb.

Sono state eseguite determinazioni in acqua di rubinetto, di mare e di fiume, con pretrattamento distruttivo del campione nel caso siano presenti sostanze organiche (vedi Tab. 3.2).

L'accuratezza ha un valore non molto elevato, ma comunque soddisfacente tenuto conto che le operazioni di manipolazione del campione da analizzare possono comportare perdite e considerati i livelli di concentrazione molto bassi esplorati.

Tab. 3.2 - Applicazioni del metodo

a) Prove di recupero

- Analisi in acqua distillata (accuratezza e precisione $\cong 1.5\%$)
- Analisi in acqua potabile della rete di Roma (accuratezza e precisione $\cong 2-4\%$)
- Analisi in acqua di serbatoio (2-4%)
- Analisi in acqua minerale Sangemini e Fabia (2-4%)
- Analisi in acqua di mare: Civitavecchia, Fregene, Fiumicino, Ostia, Lido dei Pini, Lavinio, Anzio (accuratezza 6-8%, precisione 4-6%)
- Analisi in acqua di fiume Tevere e Aniene (accuratezza 6-8%, precisione 4-6%)

b) Determinazione diretta

- Perdita per adsorbimento di selenio sulle pareti dei contenitori ($\sim 25\%$ in 10 ore)
- Acque di natura varia (i valori fra parentesi si riferiscono a determinazioni mediante spettrofotometria di assorbimento atomico)
 - fiume Tevere (ponte Milvio) < 2 ppb (< 2 ppb)
 - fiume Tevere (ponte Marconi) 22 ppb (24 ppb)
 - fiume Aniene (ponte Salario) < 2 ppb (< 2 ppb)
 - fonte geotermica di Cesano 20 ppb (20 ppb)
 - sorgenti naturali di Viterbo < 2 ppb (< 2 ppb)
 - fonti calde di Viterbo < 2 ppb (< 2 ppb)

Materiali e metodi

Le apparecchiature utilizzate sono:

Polarografo Amel mod. 461

Multipolarografo Amel mod. 472

Ph - metro Radiometer PHM 64

Pompa rotativa Edwards

Celle Metrohm

Pipette variabili Gilson ad alta precisione: 1 + 5 ml, 20 + 200 μ l

Elettrodo di Kemula (H.M.D.E.) Metrohm mod. 410

Capillari con tempo di gocciolamento 5 - 10 sec.

Deionizzatore MF, con resina a letto misto

Vetreteria varia.

Per tutte le prove effettuate sono stati utilizzati reattivi di grado analitico, eccettuate le prove di stripping in cui i reattivi e il mercurio impiegati erano reattivi Merck Soprapur, mentre lo standard di selenio era costituito da una soluzione standard di SeO_2 1 g/l Merck, che in acqua dà luogo alla formazione di acido selenioso.

Molta cura era posta nella pulizia della vetreria utilizzata, celle e palloni, per evitare disturbi dovuti a sostanze estranee rilasciabili dai contenitori, per questo motivo ogni contenitore era lasciato, dopo l'uso, per alcune ore in HCl 1 + 4 e successivamente lavato varie volte con acqua distillata e poi con acqua deionizzata.

Sempre per lo stesso motivo le varie soluzioni standard di selenio utilizzate, preparate per successive diluizioni dalla soluzione standard di SeO_2 1 g/l, erano conservate in contenitori di polietilene e ripreparate ogni 15 giorni, mentre quelle molto diluite ($\text{SeO}_2 \leq 0,5$ ppm) erano preparate lo stesso giorno in cui veniva effettuata la prova.

I campioni da sottoporre ad analisi polarografica erano preventivamente desossigenati, in cella, facendovi gorgogliare azoto UPP per ~ 15 minuti e, durante la prova la soluzione era mantenuta in atmosfera di azoto; tutte le misure di Ph sono state effettuate subito dopo l'analisi, previa standardizzazione del pH-metro con soluzioni tampone standard.

Dopo ogni aggiunta, effettuata tramite pipette Gilson ad elevata precisione, la soluzione era sottoposta ad ulteriore agitazione, con il sistema di degassamento, per un tempo di 5 minuti.

La cella era costituita, per quanto riguarda le analisi con il polarografo Amel 461, dall'elettrodo di lavoro e da quello di riferimento a ECS, in comunicazione con la soluzione tramite un ponte salino a NaNO_3 ; il modello Amel 472 è dotato, invece, di un controllo potenziostatico, sistema a tre elettrodi: il terzo elettrodo o controelettrodo di Pt permette di evitare l'inconveniente dovuto alla caduta ohmica della cella, caduta che non sempre è trascurabile.

Come elettrodo di lavoro è stato utilizzato per le tecniche d.c.p. e d.p.p. un capillare con un tempo di gocciolamento di 5 + 10 sec; per la tecnica di stripping si è impiegato, invece, l'elettrodo a mercurio stazionario, H.M.D.E., elettrodo di Kemula fornito dalla Metrohm mod. 410, simile a quello riportato in Fig. 3.1. Il riempimento di questo elettrodo veniva effettuato sotto vuoto in quanto, contrariamente a quanto consigliato nelle istruzioni allegate, soltanto così si riesce ad ottenere un buon riempimento dello stesso.

1) Polarografia in corrente continua

Nello studio dell'attività del selenio per valori di $0 \leq \text{pH} \leq 10$ sono stati utilizzati i seguenti elettrodi di supporto:

a) $\text{pH} \leq 2,3$ HCl

b) $2,3 \leq \text{pH} \leq 8$ $\text{xml ac. citrico } 0,1 \text{ M} + \text{ yml } \text{Na}_2\text{HPO}_4 \text{ } 0,2 \text{ M} + 5 \text{ ml } \text{NaClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ M}$

c) $\text{pH} > 8$ tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

le prove sono state effettuate su 50 ml di campione contenente H_2SeO_3 a concentrazione pari a 50 ppm

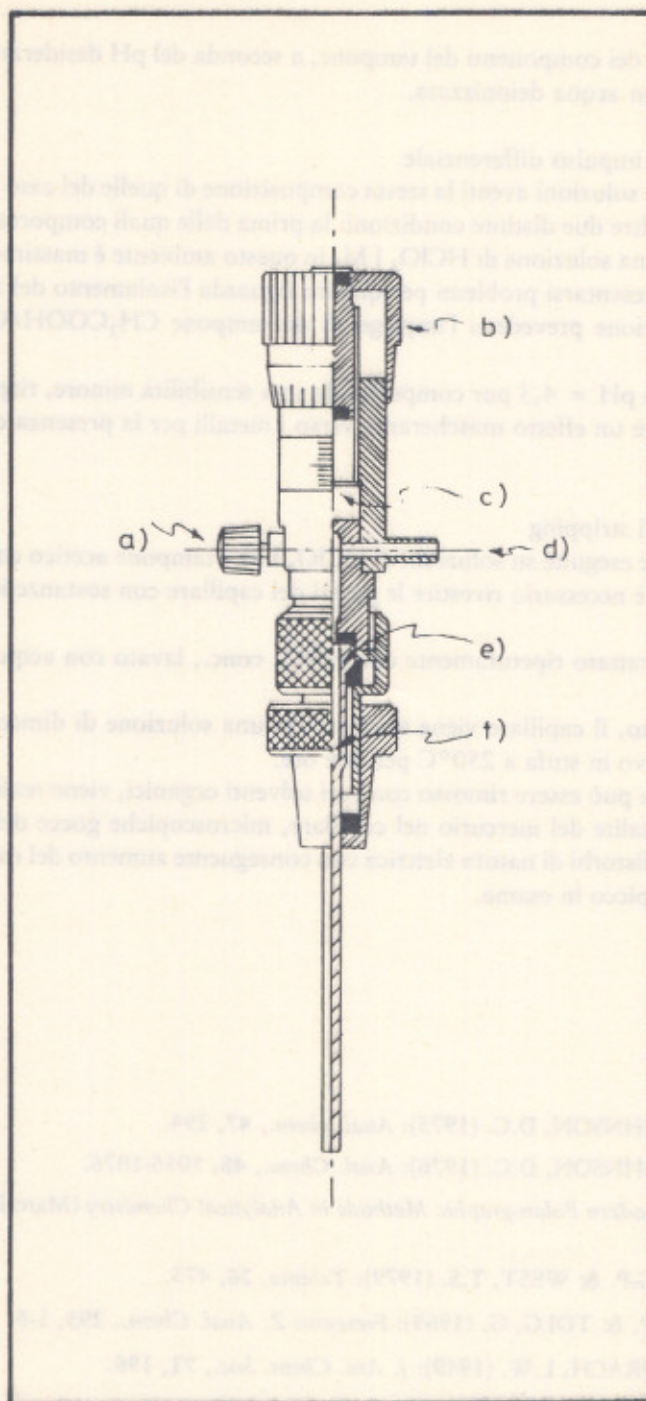


Fig. 3.1 - Schema dell'elettrodo a goccia pendente

- a - contatto elettrico
- b - vite micrometrica
- c - pistone
- d - canale che permette di fare il vuoto
- e - estremità superiore del capillare
- f - riserva di mercurio

e le opportune quantità dei componenti del tampone, a seconda del pH desiderato, il tutto portato al volume finale di 50 ml con acqua deionizzata.

2) Polarografia ad impulso differenziale

Oltre alle analisi su soluzioni aventi la stessa composizione di quelle del caso precedente, si è ritenuto opportuno operare in altre due distinte condizioni: la prima delle quali comportava l'impiego, come elettrolita di supporto, di una soluzione di HClO_4 1 M; in questo ambiente è massima la sensibilità del metodo, tuttavia possono presentarsi problemi per quanto riguarda l'isolamento del segnale.

La seconda condizione prevedeva l'impiego di un tampone $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ (CH_3COOH 1M) + EDTA 10^{-2} M.

Questa soluzione a pH = 4,3 pur comportando una sensibilità minore, rispetto al caso precedente, era in grado di garantire un effetto mascherante verso i metalli per la presenza dell'agente complessante EDTA.

3) Voltammetria di stripping

Le prove sono state eseguite su soluzioni di HClO_4 1 M e tampone acetico come nel caso della d.p.p. Per questa tecnica è necessario rivestire le pareti del capillare con sostanze idrofobiche, per es. il dimetildiclorosilano.

Il capillare viene trattato ripetutamente con HNO_3 conc., lavato con acqua deionizzata e posto in stufa a 120°C .

Una volta asciugato, il capillare viene trattato con una soluzione di dimetildiclorosilano al 6% in benzene e posto di nuovo in stufa a 250°C per due ore.

Il rivestimento, che può essere rimosso con vari solventi organici, viene realizzato per evitare che, in seguito ad eventuali risalite del mercurio nel capillare, microscopiche gocce della soluzione rimangano sulle pareti, causando disturbi di natura elettrica con conseguente aumento del rumore di fondo e con una cattiva risoluzione del picco in esame.

Bibliografia

- ANDREWS, R.W. & JOHNSON, D.C. (1975): *Anal. chem.*, **47**, 294.
ANDREWS, R.W. & JOHNSON, D.C. (1976): *Anal. Chem.*, **48**, 1056-1076.
BOND, A.M. (1980): *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry* (Marcel Dekker Inc.), p. 236-284; 435-472.
FORBES, S.; BOUND, G.P. & WEST, T.S. (1979): *Talanta*, **26**, 473.
HENZE, G.; MONKS, P. & TOLG, G. (1969): *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **295**, 1-6.
LINGANE, J.J. & NIEDRACH, L.W. (1949): *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 196.
PICCARDI, G. & CEROFOLINI, C. (1977): *Rass. Chim.*, **29** (2), 69-72.
SCHWAER & SUCHY (1935): *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **7**, 25.
SHAFIQU, A.; VITTORE, O. & PORTHAULT, M. (1976): *Anal. Chim. Acta*, **87**, 445.
STARA, V. & KOPANICA, M. (1979): *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **101**, 171-175.
VAJDA, F. (1979): *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **63**, 257.
VYDRA, F.; STULIK, K. & JULAKOVA, E. (1976): *Electrochemical Stripping Analysis* (New York, J. Wiley & Sons), p. 23.
WHITNACK, G.C. (1975): *Anal. Chem.*, **47** (4), 618-621.

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

Codice	Parametro	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	Elaborazione dei risultati	1972	1983
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	1983
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	Parametro	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	1981-1982
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	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-013	Silicio	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1982
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	