

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

Metodi analitici

per le acque

notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 3 - N. 4

ARCHIVIO PUBBLICAZIONI

Ottobre 1983

- Determinazione potenziometrica dei solfati nelle acque (L. Campanella)
- Prove preliminari sulla separazione e determinazione quantitativa di tensioattivi cationici e non ionici in soluzione acquosa (G. Sarritzu e A. Liberatori)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»

- *Potentiometric determination of sulfates in waters (L. Campanella)*
- *Preliminary tests on separation and quantitative determination of cationic and non ionic surfactants in aqueous solution (G. Sarritzu and A. Liberatori)*
- «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

ISSN 0380-1330

Ottobre 1983

ARCHIVIO PUBBLICAZIONI

Anno 3 - N. 4

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.

DETERMINAZIONE POTENZIOMETRICA DEI SOLFATI NELLE ACQUE

L. Campanella

Dipartimento di Chimica dell'Università «La Sapienza» (Roma)

Riassunto

La determinazione dei solfati è lunga se eseguita ponderalmente ed è poco sensibile e precisa se eseguita nefelometricamente o turbidimetricamente. Questa analisi viene invece effettuata rapidamente e con sensibilità, mediante titolazioni potenziometriche, titolando il solfato con un sale di piombo e usando come indicatore un elettrodo a membrana solida selettivo per lo ione piombo.

L'elettrodo indicatore è un elettrodo ionosensibile a membrana costituita da una miscela di un sale insolubile di piombo disperso in una matrice di polietilene.

Come titolante il reattivo preferenziale è il perclorato di piombo, ma è stato utilizzato con risultati buoni anche il più comune nitrato di piombo a concentrazione maggiore di quella dei solfati da determinare.

Il campione viene diluito con 1-4 diossano o con metanolo in modo da diminuire la solubilità del solfato di piombo.

Vengono discusse le interferenze, i loro limiti massimi compatibili e le possibili procedure per ovviarvi.

Summary

The determination of sulphate is long if gravimetrically and is not very precise if nephelometrically or turbidimetrically performed.

On the contrary this analysis can be rapidly and sensitively displayed by means of potentiometric technique with a lead ion selective membrane electrode as indicating one.

The titration with a lead salt solution must occur in aquo-organic mixture in order to reduce the solubility of lead sulphate and to lower the minimum detection limit.

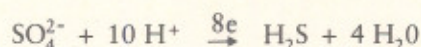
Interferences are considered and discussed and the eventual procedure to face them described.

Introduzione

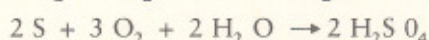
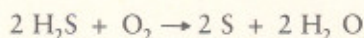
I solfati nelle acque provengono sia da processi di degradazione di proteine ed altro materiale organico che da scarichi industriali, in particolare da concerie, da fabbriche di cloruri e ipocloriti di calcio, magnesio, sodio e potassio, da industrie della pirite. In acque per approvvigionamento idrico la concentrazione dei solfati non deve superare il valore di 250 mg/l. Oltre questo limite si possono infatti avere disturbi gastrointestinali temporanei specie in presenza di ioni sodio o magnesio.

Sebbene i solfati non siano considerati un serio problema nella maggior parte dei casi, essi possono

diventare pericolosi in presenza di batteri riducenti



L'idrogeno solforato che si produce infatti, impartisce, all'acqua carattere acido perché abbassa il pH, può reagire con i metalli per formare solfuri insolubili (l'acqua diventa torbida ed emana odori sgradevoli che denunciano il fenomeno) ed inoltre, reagendo ancora con i solfobatteri, può ossidarsi



L'acido solforico che si forma è corrosivo; si deve quindi prendere in considerazione la necessità di trattamenti addizionali a protezione degli impianti e delle condutture.

La determinazione dei solfati può avvenire con tecniche diverse da quelle tradizionali a quelle più moderne: gravimetria, titrimetria, gasvolumetria, spettrofotometria nell'uv e nel visibile, spettrofluorimetria, spettrometria di riflettanza, spettroscopia di emissione, attivazione neutronica, potenziometria, polarografia, turbidimetria e nefelometria, cromatografia, assorbimento atomico; ciascun metodo essendo caratterizzato da proprio valore di precisione, accuratezza, limite di rilevabilità, sensibilità, intervallo utile di concentrazione, rapidità, costo. Quanto detto trova conferma nella bibliografia allegata.

Di fatto però nella maggior parte dei casi ci si basa sulla precipitazione di un solfato «insolubile». Sotto questo aspetto si fanno quindi preferire i metodi per i quali tale precipitato è caratterizzato dal più basso valore possibile della solubilità: ciò sia per abbassare il limite minimo di rivelabilità del metodo, in questo caso peraltro non drastico tenuto conto dei relativamente modesti limiti di pericolosità di questo ione, sia per ridurre le interferenze degli altri anioni che possono precipitare come sali del metallo aggiunto e degli altri cationi che possono reagire con il solfato in concorrenza con la reazione base. Da questi limiti è venuto in tempi più recenti lo stimolo della messa a punto di strumenti analitici più selettivi, come ad es. metodi spettrofotometrici, cromatografici, di assorbimento atomico ed elettrochimici.

Attualmente i metodi più impiegati e consigliati sono quello gravimetrico e quello nefelometrico-turbidimetrico, piuttosto lungo il primo ed impreciso il secondo. Alternativamente viene quindi perseguita con insistenza la strada analitica delle titolazioni dirette con indicatore o potenziometriche. Un notevole contributo a tale linea è venuto dall'impiego dell'elettrodo a membrana sensibile allo ione piombo, costituito da una membrana di sali insolubili di piombo dispersi in una matrice di polietilene.

Fino all'introduzione di questo elettrodo tutti i tentativi di titolazione diretta risultavano affetti da inconvenienti di varia natura, generali e specifici.

L'impiego di indicatori è sconsigliato dalle interferenze; quello di un elettrodo a membrana eterogenea, che sfrutta la reazione del solfato con il cloruro di bario, dalla estrema sensibilità dell'elettrodo stesso allo ione cloruro; l'individuazione amperometrica del punto finale dalla necessità di operare in assenza di ossigeno.

La solubilità relativamente alta del solfato di piombo ($\text{pK}_s = 7,8$) in acqua consiglia di eseguire la determinazione dei solfati in ambiente acqua-solvente organico: infatti dalla solubilità discende un limite minimo di rivelabilità di circa 10^{-4}M , pertanto troppo elevato.

L'esame della bibliografia orienta per la scelta del solvente verso due miscele: acqua-metanolo (rapporto 1:3 in volume) e acqua-diossano (rapporto 1:1 in volume).

In acqua-metanolo 1:3 il pK_s è 11, dal quale discende un limite minimo di rivelabilità pari a circa $3 \cdot 10^{-6}\text{M}$.

In acqua-diossano 1:1 il pK_s è 14, il limite minimo di rivelabilità è pari a 10^{-7}M . In questo secondo caso i risultati mostrano come il comportamento dell'elettrodo risulti danneggiato dall'impiego di questo solvente probabilmente a causa dell'interazione tra la membrana e i prodotti di trasformazione del diossano.

Risultati

a) *Acqua-diossano 1:1*

Il rapporto 1:1 è stato scelto in quanto a rapporti più elevati il salto di potenziale in corrispondenza del punto finale risulta troppo modesto ed a rapporti più bassi l'equilibrio dell'elettrodo diviene assai precario, probabilmente a causa della precipitazione del solfato di sodio.

Le titolazioni richiedono un tempo relativamente lungo per la stabilizzazione dell'elettrodo e soltanto per concentrazioni di solfato maggiori di $4 \cdot 10^{-5} M$ si può operare con sistemi automatici.

Con tali limiti e avendo l'accorgimento di correggere i valori sperimentali per i dati del bianco, costituito dal solvente, la precisione diventa pari allo 0,5% e l'accuratezza pari al +1%.

b) *Acqua-metanolo 1:3*

Il rapporto 1:3 è stato scelto in quanto risulta il migliore ai fini della massima riproducibilità, della minima entità dei fenomeni di sovrasaturazione e di coprecipitazione e del massimo salto possibile di potenziale al punto finale.

In questo solvente l'elettrodo indicatore è assai più rapido tanto che anche a concentrazione di solfato minore di $10^{-4} M$ è possibile l'impiego dell'autoburetta ai valori minimi possibili di flusso (1 ml/10") senza che con ciò venga preclusa la possibilità della titolazione. La precisione (2%) e l'accuratezza (+3%) risultano leggermente inferiori a quanto rilevato nel caso del solvente a base di diossano.

c) *Interferenze*

Le interferenze studiate si possono raggruppare in due categorie: ioni metallici e anioni. Tra i primi Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} devono essere assolutamente assenti, in considerazione delle elevate costanti di selettività dell'elettrodo nei loro confronti.

Tra i secondi la regola generale è di operare in assenza di ioni che possono reagire con il titolante o con il solfato o aumentare la forza ionica della soluzione, provocando così un possibile aumento della solubilità del solfato di piombo. Ad es. il fosfato, formando con il piombo sali più insolubili del solfato, dà per un rapporto solfato: fosfato pari a 1:0,5 un errore percentuale che è già dell'ordine del 30%. Un rapporto di 1:1 rende impossibile l'apprezzamento del punto di flesso.

Cloruri, nitrati e bicarbonati interferiscono se presenti a concentrazioni dieci volte maggiori di quella del solfato. Nell'intervallo di rapporti di concentrazione solfato: interferente 1:10 e 1:50 l'interferenza si manifesta con uno spostamento del punto di flesso verso valori più elevati. Oltre 1:50 si ha nel caso dei cloruri un completo oscuramento del flesso.

Mentre nel caso dei nitrati i risultati ottenuti mostrano la completa equivalenza dei due solventi impiegati, per i cloruri si registra un comportamento migliore se si usa la miscela acqua-metanolo, probabilmente per la minore solubilità del cloruro di piombo in essa, dimostrata da misure polarografiche.

L'interferenza dei bicarbonati può essere eliminata operando a $pH = 4$, mentre in loro assenza l'intervallo di pH 3,0-6,5 è tutto ugualmente utile. A pH 3 la membrana dell'elettrodo tende a disciogliersi; d'altra parte a pH 6,5 lo ione OH^{-} produce un'interferenza perchè tende a complessare lo ione piombo libero.

L'EDTA interferisce già a rapporti di concentrazione 1:1 con il solfato.

I tensioattivi anionici interferiscono marcatamente per concentrazioni in peso maggiori dell'1% per le titolazioni condotte in acqua-diossano. In acqua-metanolo i tensioattivi non interferiscono oltre il 4% per concentrazioni comprese tra lo 0,01%-1% in peso.

Le interferenze dell'EDTA e dei tensioattivi risultano ridotte se le titolazioni vengono eseguite manualmente senza l'ausilio dell'autoburetta, con tempi di attesa di 5' fra un'aggiunta e l'altra ($\Delta v = 1 \text{ ml}$).

Ciò è probabilmente dovuto alla cinetica lenta della reazione di titolazione in presenza dei suddetti interferenti.

In previsione del possibile impiego dell'elettrodo in acqua di mare si sono ottenuti buoni risultati eliminando i cloruri interferenti mediante doppio passaggio su scambiatore cationico, in forma argento prima e in forma idrogeno poi. Con tale trattamento l'errore in corrispondenza, ad es., di un rapporto solfato:cloruro = 1:200, passa dal 4-5% allo 0,4-0,5%.

Un caso di particolare interesse è rappresentato dall'interferenza dello ione calcio presente generalmente nelle acque a concentrazioni anche elevate ($> 10^{-3} \text{ M}$).

La sua presenza si esplicita in un doppio effetto: arretramento del punto finale e spostamento verso l'alto dei valori di potenziale. Quando poi il calcio è presente a concentrazioni 10 volte maggiori di quella del solfato, il punto di flesso della curva non è più individuabile. In relazione a questi inconvenienti l'esperienza suggerisce i seguenti accorgimenti:

1) procedere ad una velocità di titolazione ancora inferiore rispetto ai valori minimi già indicati, scendendo fino a valori dell'ordine dei ml/min

2) operare in presenza di un tampone di forza ionica per ridurre i fenomeni di coprecipitazione del solfato di calcio con il solfato di piombo. Con NaClO_4 0,05 M il calcio viene risentito solo se presente a concentrazione maggiore di quattro volte quella dei solfati.

Con NaClO_4 0,1 M è compatibile un rapporto solfato:calcio = 1:15

3) eliminare il calcio mediante scambio ionico su scambiatore acido. Questo accorgimento si dimostra il più utile consentendo di prescindere nella analisi dal rapporto solfato:calcio nella soluzione portata alla misura e quindi nel campione in esame.

Bibliografia

- ASKNE, C. (1973): «Photometric titration of low sulfates concentrations with an automated procedure», *Inst. Vatten-
Luftvardsforsk*, (Publ.), B 167, 7 pp.
- BAUMANN, E.W.: «Nephelometric determination of quantities of sulfate with 2-aminopyrimidine», *ERDA Energy Res. Abstr.*
1077, 2 (7), Abstr. N. 17859.
- BESKIN, L.I.; EMEL'YANOV, V.A.; GANIEV, M.A. & VAUDER, I.Z. (1974): Development of X-ray-radiometric salt-
measurement analyzer studies for assessing the chloride-sulfate salinity of soils», *Radioizot-Metody Sredstva Gidrotekh. Melior.*
Mater. Vses. Semin., 107-110.
- BOHM, V. & HYANKOVA, R. (1978): «Content of sulfur in the surface and subsurface water in USSR», *Acta Fac. Rerum Nat.*
Univ. Comeniana, Form. Prot. Nat., 3, 171-181.
- CHRISTOE, J.R. (1976): «Removal of sulfates from industrial wastewater», *Water Pollut. Control Fed.*, 48 (12), 2804-2808
- CIOCAN, N. & ANGHEL, D.F. (1976): «Titration of anionic surfactants in a mixture using a surfactant extractive electrode»,
Anal. Lett., 9 (8), 705-711.
- CORRADINI, DALFUME M. & FAVALE B. (1977): «On the origin of aerosol in an agricultural area of the Po Valley», *J. Aerosol*
Sci., 8 (4), 231-236.
- CSERFALVI, T. & GUILBAULT, G.G. (1976): «An enzyme electrode based on immobilized aryl-sulfatase for the selective assay
of sulfate ion», *Anal. Chim. Acta*, 84 (2), 259-270.
- DASGUPTA, P.K.; HANLEY, L.G. Jr. & WEST, P.W. (1978): «Spectrophotometric determination of trace sulfate in water»,
Anal. Chem., 50 (13), 1793-1795.
- FANCELLI, R.; FANELLI, M. & NUTI, S. (1976): «Study of the thermal waters of northwest Tuscany», *Proc. Inst. Congr*
Therm. Waters, Getherm. Energy Vulcanism Mediterr. Area, 2, 152-169.
- FLYNN, W.W. (1977): «A solvent extraction method for the spectrophotometric determination of sulfates», *Anal. Chim. Acta*, 90
(1), 343-347.
- FORREST, J. & NEWMAN, L. (1977): «Silver-110 μg sulfate analysis for the short time resolution of ambient levels of sulfur aer-
osol», *Anal. Chem.*, 49 (11), 1579-1584.
- FRESENIUS, W.; FRESENIUS, R.E. & SCHNEIDER, W. (1977): «Evaluation of water studies. First results of drinking water
monitoring», *Wasser, Luft Betr.*, 21 (11), 594-595.
- GAAL, F.F.; JOVANOVIĆ, Lj.; JEVRIĆ, Z.S.; ILIJEVIĆ, J.N. & CANIĆ, V.D. (1978), «Electroanalytical end-point determina-
tion of hydrolytic precipitation titrations of sulfate and oxalate», *Mikrochim. Acta*, 1 (1-2), 27-34.
- GORINA, M. Yu. & RYVKINA, L.E. (1978): «Ion-selective electrode for determining sulfate ion», *Zh. Anal. Khim.*, 33 (11),
2269-2271.
- GRANT, P.M. & ROWEL, A.W.G. (1978): «The distribution of sulfates and total sulfur in maize plant (*Zea mays* L.) in relation
to the diagnosis of deficiency», *Rhod. J. Agric. Res.*, 16 (1), 43-59.
- GJERTSEN, P. & HOWARD, G.A. (1977): «The determination of sulfates in beer, wort and water», *J. Inst. Brew.*, 83 (3), 160.
- HONGRE, D. & SKOGHEIN, O.K. (1978): «Potentiometric titration of sulfate in fresh water», *Vatten*, 34 (3), 183-186.
- HOWARTH, R.W. (1978): «A rapid and precise method for determining sulfate in seawater, estuarine waters, and sediment pore
waters», *Limnol. Oceanogr.*, 23 (5), 1066-1069.
- HOUTMAN, A.C. & DU PLESSIS, C.S. (1975): «Automation sulfates analysis», *Agrochemophysica*, 7 (2), 21-25.

- HULANICKI, A.; LEWENDOWSKI, R. & LEWENSTAM, A. (1976): «Elimination of ionic interferences in the determination of sulfate in water using the lead-sensitive ion-selective electrode», *Analyst*, 101, 939-942.
- KADOWAKI, S. (1976): «Size determination of atmospheric sulfates by a nephelometric method with 2-aminopyrimidine», *Kokai to taisaku*, 12 (6), 706-709.
- KING, P.H.; NORRIS, L.R. & RANDALL, C.W. (1975) (Publ. 1977): «Sulfuric acid neutralization and concurrent sulfate removal by precipitation with barium», *Proc. Ind. Waste Conf.*, 30, 390-399.
- KIRCHER, J.F.; PUTNAM, A.A.; BALL, D.A.; KRAUSE, H.M. & GENCO, J.M. (1977): «A survey of sulfate, nitrate and acid aerosol emissions and their control», U.S. NTIS, EPA 600/7-77-041, PB - 267558, 179 pp.
- KOROSHAVIN, A.N.; KATAEVA, I.V. & OBORIN, G.A. (1975): «Biological purification of mine waters containing iron and sulfates», *Nauchn. Tr., Permsk. Nauchno-Issled. Ugol'n. Inst.*, 20, 29-33.
- KREMLING, K. (1976): «Determination of the major constituents (in seawater)», *Method Seawater Anal.*, 193-213.
- LEVAGGI, D.A.; SANDBERG, J.S.; DE MANDEL, R.E. & FELDSTEIN, M. (1976): «Detailed chemical analysis of airborne particulates», *Int. Conf. Environ. Sensing Assess.*, (Proc.), 1, 72, 4 pp.
- LUKKARI, O. & LUUKKARI, H. (1976): «Indirect determination of sulfate by hydrolytic precipitation titration», *Finn. Chem. Lett.*, 4-5, 91-94.
- LUTHER, G.W.; MEYERSON, A.L. & D'ADDIO, A. (1978): «Voltammetric methods of sulfate ion analysis in natural water», *Mar. Chem.*, 6 (2), 117-124.
- MANGELSDORF, P.C. Jr. (1977): «Analysis of sea water by difference chromatography», *Report*, COO-3119-10, 25 pp.
- MARIK-KORDA, P. (1970): «Iodometric determination of sulfate by direct thermometric method», *Proc. Eur. Symp. Therm. Anal.*, 143-144.
- MERESOLE, F.B.; SCHWITZGEBEL, K.; JONES, B.F.; THOMPSON, C.M. & MESICH, F.G. (1976): «Sulfur dioxide interference in the measurement of ambient particulate sulfates», *Gov. Rep. Announce. Index (U.S.)*, 76 (10), 186.
- MISNIAKIEWICZ, W. & RASZKA, K. (1978): «Technological investigations with ion-selective electrodes for the purpose of the determination of sulfate activity», *Ion-Sel-Electrodes Conf. 1977*, 467-475.
- NADER, H.B. & DIETRICH, C.P. (1977): «Determination sulfates after chromatography and toluidine blue complex formation», *Anal. Biochem.*, 78 (1), 112-118.
- NAKRAP, L.K. & NAZAROVA, V.I. (1978): «Determination of sulfates in concentrated waste water», *Metody Anal. Kontrol'ya Kach. Prod. Khim. Prom.*, (8), 26-28.
- NISHIGUCHI, K.; OGAWA, Y.; KAUAL, T.; KITIZATO, H.; URATA, T. & YAUAGIOKA, M. (1977-1975): «Treatment of sulfate containing wastewater», *Japan Kokai*, 77, 62, 956, *Appl.*, 75/137, 763.
- NONOVA, D. & LIKHAREVA, N. (1972-73 Publ. 1976): «Application of Copper (II) - EDTA - PAR as the indicator of direct complexometric titration of barium», *God. Sofii. Univ., Khim. Fak.*, 67, 389-401.
- OCIEN, A. (1979): «Determination of easily soluble sulfate and total sulfur in soil by indirect atomic absorption», *Acta Agric. Scand.*, 29 (1), 71-74.
- OGNER, G. & HAUGEN, A. (1977): «Automatic determination of sulfates in water samples and soil extracts containing large amounts of humic compounds», *Analyst*, 102 (1215), 453-457.
- OUROUNIAN, G. & MICHARD, G.C. (1978): «Determination of sulfates in natural waters using a barium-selective electrode», *Anal. Chim. Acta*, 96 (2), 405-409.
- PAVELKO, V.L.; TARASOV, M.N. & PAVELKO, I.M. (1977): «Evaluation of the accuracy of results from hydrochemical observations», *Gidrokhim. Mater.*, 65, 79-88.

- RATZENBERGER, H. (1976): «Quick determination of sulfate by reflection measurement of barium sulfate suspensions», *Bau-stoffindustrie, Ausg. A*, 19 (2), 27-28.
- REIJNDERS, H.F.R.; VAN STADEN, J.J. & GRIEPINK, B. (1979): «Photometry in a continuous flow system. Determination of sulfate in a continuous flow system in environmental samples with dimethylsulfonazo (III)», *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 295 (2-3), 122-124.
- RYSLAVY, Z.; BOCEK, P.; DEML, M. & JANAK, J. (1978): «Analytical isotachopheresis in capillaries. Technique of continuous sampling in analysis of low-concentration samples», *Chem. Listy*, 72 (6), 641-646.
- SAND, J.R.; LIU, J.H. & HUBER, C.O. (1976): «Determination of silicate, sulfate and phosphate by calcium atomization inhibition titration», *Anal. Chim. Acta*, 87 (1), 79-90.
- SANTIAGO, M.A.; FIELEK, S. & SCHELESKE, C.L. (1975): «Automated method for sulfates determination in lake water», *Spec. Tech. Publ.*, 573, 35-46.
- SAWYER, J.W. (1977): «A skeptical evaluation of the sulfates problem», *J. Met.*, 29 (5), 11-17.
- SAYLES, F.L. & MANGELSDORF, P.C. (1976): «The analysis of sulfate ion in sea water by difference chromatography», *Limnol. Oceanogr.*, 21 (6), 899-905.
- SAVVIN, S.B.; DEDKOVA, V.P. & AKIMOVA, T.G. (1974): «Determination of sulfur sulfate in natural materials», *Geokhim. Anal. Metody Izuch. Veshchstv. Sostava Osad. Porod Rud*, 2, 111-112.
- SCHEIDE, E.P. & DURST, R.A. (1977): «Indirect determination of sulfate in natural waters by ion-selective electrode», *Anal. Lett.*, 10 (1), 55-65.
- SIEMER, D.D.; WOODRIF, R. & ROBINSON J., (1977): «Sulfate determination in natural water by non-resonance line furnace atomic absorption», *Appl. Spectrosc.*, 31 (2), 168-170.
- SIMONOVA, L.N. & POLYAKOVA, L.D. (1973): «Determination of sulfates ions in ooze, sea and interstitial water», *Probl. Porovyykh Rastvorov Ged.*, 238-239.
- TANNER, R.L.; LEAHY, D. & NEWMAN, L. (1976): «Separation and analysis of aerosol sulfates species at ambient concentration levels», *ERDA Energy Res. Abstr.*, 1 (8), Abstr. N. 14346.
- TANNER, R.L. & NEWMAN, L. (1976): «The analysis of airborne sulfate. A critical review», *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 26 (8), 737-747.
- TOCI, K.; MIYATA, H. & YAMAWAKI, Y. (1977): «Spectrophotometric determination of microamounts of sulfate in river waters with 6-(p-acetylphenylazo)-2-aminopyrimidine», *Anal. Chim. Acta*, 94(2), 485-488.
- TOMIDA, T.; SAYA, K. & HAMAMURA, N. (1978): «Determination of sulfate in ground water», *Aichi-Ken Eisei Kenkyusho*, 28, 5-9.
- UTSUMI, S.; OINUMA, Y. & ISORAKI, A. (1978): «Spectrophotometric determination of the micro-amounts of sulfate ion with dimethylsulfonazo III», *Bunzeki Kagaku*, 27 (5), 278-282.
- VAN ROSMALEN, H.A. (1975): «Potentiometric titration of sulfate using a lead electrode», *Soil. Sci. Soc. Am.*, 39 (4), 809.
- VERMA, B.; SWAMINATHAN, W. & SUD, K.C. (1977): «An improved turbidimetric procedure for the determination of sulfates in plants and soils», *Talanta*, 24 (1), 49-50.
- YABE, K. (1977-1975): «Treatment of wastewater containing sulfuric acid and phosphoric acid ions», *Japan. Kokai*, 77, 65, 973, Appl. 75/141, 361.

PROVE PRELIMINARI SULLA SEPARAZIONE E DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DI TENSIOATTIVI CATIONICI E NON IONICI IN SOLUZIONE ACQUOSA

G. Sarritzu* e A. Liberatori**

*Laboratorio di Igiene e Profilassi (Cagliari)

**Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR (Roma)

Riassunto

In questa nota vengono presentati i primi risultati ottenuti sulla separazione e determinazione quantitativa di tensioattivi cationici e non ionici in soluzione acquosa.

La separazione viene effettuata impiegando, come scambiatore cationico, una resina Dowex W50X2 (50-100 mesh). I tensioattivi cationici vengono poi eluiti con una soluzione di acido cloridrico in metanolo.

Summary

In this work the preliminary results obtained from separation and quantitative determination of cationic and non ionic surfactants in aqueous solution are reported.

The separation is done using a Dowex W50X2 (50-100 mesh) cationic resin. The cationic surfactants are eluted with a methanolic solution of hydrochloric acid.

Introduzione

Nei tempi recenti l'impiego dei tensioattivi cationici, nel settore domestico e in quello industriale, ha assunto una dimensione maggiore che nel passato, tale da essere considerata importante la richiesta di una loro separazione e determinazione analitica in presenza di altri tipi di tensioattivi.

Arpino e Ruffo (1976) hanno operato la separazione dei tensioattivi cationici da quelli anionici utilizzando, per il trattenimento di questi ultimi, una resina a scambio anionico (Dowex 1-x2; 50-100 mesh oppure Biorad 1-x2; 100-200 mesh).

Per quanto riguarda la separazione di tensioattivi cationici da quelli non-ionici in questo lavoro si espongono i risultati di un primo tentativo effettuato impiegando, come scambiatore cationico, la resina Dowex W50X2 (50-100 mesh).

1. Parte sperimentale

1.1 Separazione

50 ml del campione in esame vengono fatti percolare su colonnina, impaccata con una sospensione di 10 g di resina cationica DOWEX W50X2 (50-100 mesh) in 20 ml di metanolo, con flusso di 3 ml/min.

Una diminuzione del flusso provoca un intorbidamento dell'eluato. Quest'ultimo viene utilizzato per la determinazione dei tensioattivi non ionici.

1.2 Eluizione dei tensioattivi cationici

I tensioattivi cationici vengono eluiti dalla resina, previo lavaggio della stessa con 50 ml di MeOH, mediante percolazione di 20 ml di soluzione HCl 5% in MeOH ed ulteriore lavaggio con MeOH (25 ml circa) fino a pH 6,2 mantenendo il flusso di 3 ml/min e avendo cura di unire i due volumi di eluato.

La soluzione così ottenuta, contenente solo i tensioattivi cationici, si evapora a bagno maria fino ad un volume di circa 5 ml, indi si riprende con un volume di 20 ml di acqua distillata.

1.3 Determinazione quantitativa dei tensioattivi cationici

Questa soluzione (1.2) viene trattata con 1 ml di soluzione di acido picrico allo 0,1% in peso e 0,02 M per NaOH e con 20 ml di 1,2 dicloroetano; dopo separazione delle due fasi si sottopone lo strato dicloroetanico alla lettura spettrofotometrica a 375 nm.

1.4 Determinazione quantitativa dei tensioattivi non ionici

Il percolato (1.1) precedentemente ottenuto (separazione), contenente i tensioattivi non ionici etossilati, si evapora fino a 5 ml su bagno maria, si riprende con acqua e, secondo il procedimento visto per i tensioattivi cationici (1.3) (soluzioni acido picrico/dicloroetano), si procede al dosaggio.

I dati vengono espressi in riferimento ai composti usati come standard.

2. Risultati e discussione

Lo studio sulla separazione dei tensioattivi cationici da quelli non ionici è stato iniziato prendendo in esame una miscela avente una concentrazione di bromuro di cetilpiridinio di 4 mg/l e una concentrazione di TWEEN 80 (Poliossietilene (20)-sorbitan-mono-oleato) di 2 mg/l. La miscela è stata passata sulla resina DOWEX W 50X2 (50-100 mesh) ad un flusso di 3 ml/min.

L'eluato, contenente il tensioattivo non ionico, è stato analizzato e i risultati hanno mostrato un recupero quantitativo (100%).

La successiva eluizione e determinazione dei tensioattivi cationici, pur mostrando valori di recupero discreti, come riportato in Tab. 1, non ha dato risultati quantitativi.

La stessa procedura è stata seguita su una miscela contenente gli stessi tensioattivi diluita 1 + 1 con acqua distillata.

I risultati delle determinazioni dei tensioattivi non ionici hanno mostrato anche in questo caso un re-

cupero quantitativo e le determinazioni dei tensioattivi cationici hanno fornito valori più elevati con un recupero superiore all'80% (Tab. 2). Allo scopo di ottenere risultati quantitativi anche nella determinazione dei tensioattivi cationici sono state iniziate alcune prove variando il flusso della eluizione e prendendo in esame resine con una maggiore reticolazione. In entrambi i casi le prove preliminari sembrano fornire risultati migliori (superiori al 90%) che compensano largamente l'unico svantaggio costituito da tempi di analisi leggermente superiori.

Tab. 1 - Determinazione del bromuro di cetilpiridinio (4 mg/l) dopo separazione dal TWEEN-80 (2 mg/l)

Campione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A_c	0,269	0,316	0,272	0,357	0,338	0,291	0,302	0,355	0,320	0,313

$$A_s = 0,439 \quad A_m = 0,313$$

$$R = 71\% \quad \sigma = 9,4\%$$

in cui:

A_s è l'assorbanza di una soluzione standard di bromuro di cetilpiridinio (4 mg/l)

A_c è l'assorbanza del campione

A_m è il valore medio di assorbanza

R è il recupero

σ è la deviazione standard relativa

Tab. 2 - Determinazione del bromuro di cetilpiridinio (2 mg/l) dopo separazione dal TWEEN-80 (1 mg/l)

Campione	1	2	3	4	5	6	7	8
A_c	0,136	0,132	0,156	0,157	0,161	0,203	0,172	0,170

$$A_s = 0,195 \quad A_m = 0,161$$

$$R = 83\% \quad \sigma = 12,4\%$$

in cui:

A_s è l'assorbanza di una soluzione standard di bromuro di cetilpiridinio (2 mg/l)

A_c è l'assorbanza del campione

A_m è il valore medio di assorbanza

R è il recupero

σ è la deviazione standard relativa

Bibliografia

ARPINO, A. & RUFFO, C. (1976): «Contributo alla microdeterminazione dei tensioattivi cationici», *Rivista Ital. Sostanze Grasse*, 53, 395-399.

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	Lineamenti di tecniche analitiche	1983	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	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	—
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.

(•) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

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	1981-1983
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-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silice	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
Sezione E			
(Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto albuminoide	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	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
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	

(*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.