

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

ISSN: 0392-1425

Anno 4 - N. 4

Ottobre-Dicembre 1984

- Determinazione di tensioattivi anionici nelle acque: informazioni aggiornate (V. Balice, O. Cera e A. Liberatori)
- Caratterizzazione della sostanza organica mediante spettrofotometria infrarossa. Nota II: percentuali di presenza di gruppi funzionali (A. Liberatori e G. Mininni)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»

- *Determination of anionic surfactants in water: up-to-date information (V. Balice, O. Cera and A. Liberatori)*
- *Characterization of organic matter by IR spectrometry. Note 2: percentages of functional groups (A. Liberatori and G. Mininni)*
- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.

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

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

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'ammmodernamento 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 nel settore 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 DI TENSOATTIVI ANIONICI NELLE ACQUE: INFORMAZIONI AGGIORNATE

V. Balice*, O. Cera*, A. Liberatori**

*Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR Bari

** Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR Roma

Riassunto

In questa comunicazione è presentata una serie di informazioni sulla determinazione di tensioattivi anionici nelle acque. Sono presentati metodi colorimetrici, spettrometrici ad assorbimento atomico e cromatografici (GC, GC-MS e HPLC).

Summary

In this communication up to date information on determination of anionic surfactants in water is given.

Methods by colorimetry, atomic absorption spectrometry and chromatography are reported.

I tensioattivi, parte essenziale della formulazione dei detergenti, sono suddivisi in cationici, non ionici ed anionici. Questi ultimi costituiscono l'oggetto della presente trattazione.

Numerosi metodi analitici, aspecifici e specifici, sono stati proposti per la determinazione dei suddetti composti nelle acque. Ci soffermeremo più a lungo sui metodi aspecifici, facendo un breve cenno anche sugli altri metodi.

I primi metodi di determinazione dei tensioattivi anionici sono basati sulla colorimetria previa formazione di una coppia ionica tra il tensioattivo ed alcuni coloranti cationici, il primo dei quali è stato il blu di metilene (Longwell & Maniece, 1955). Tale metodo risulta essere molto lungo (si eseguono sette estrazioni del complesso organico), poco sensibile a causa della scarsa estraibilità della coppia ionica nel solvente organico e poco riproducibile a causa delle interferenze sia di sostanze organiche (fenoli, acidi carbossilici, etc.) che inorganiche (cloruri, nitriti, nitrati, etc.). Si ottengono deviazioni standard del 15% ad un livello di concentrazione di 270 µg/l di LAS in acqua distillata. Il limite di rivelabilità è pari a 10 µg/l calcolato come LAS.

Nel 1975 Wang ha proposto un metodo modificato al blu di metilene (Wang, 1975) per la determinazione di questi composti. L'autore ha semplificato il numero di estrazioni da sette a due ed ha ridotto la possibilità di interferenze causate dall'estrazione con cloroformio eseguendo un'estrazione sul campione prima dell'aggiunta del blu di metilene. Sono stati ottenuti sufficienti dati da poter affermare che questo metodo risulta migliorato rispetto al metodo tradizionale al blu di metilene.

In seguito altri coloranti cationici sono stati sperimentati tra i quali si ricordano il Verde malachite, il Verde di Bindscheder, l'Azzurro A (Wang, 1975), il Trifenilmetano, il Cristallo violetto e l'Etil violetto (Motomizu et al., 1982). I migliori risultati possono essere attribuiti a quest'ultimo colorante che forma

con i detergenti anionici una coppia ionica facilmente estraibile in benzene o toluene (una sola estrazione). Il metodo viene applicato per la determinazione di ppb di tensioattivi anionici in acque naturali, fornisce un'alta sensibilità, con una bassa assorbanza del bianco soprattutto usando come solvente il toluene. Marginale risulta essere l'interferenza degli ioni inorganici presenti.

Un altro metodo prevede l'estrazione dei detergenti anionici in cloroformio come complessi neutri con rame(II)bis(etilendiammina). Il rame(II) è determinato spettrofotometricamente dopo addizione di 1-(2-piridilazo)-2-naftolo e dietilammina; il limite di rivelabilità è di 5 $\mu\text{g/l}$ quando viene analizzato un campione di 200 ml (Bhat et al., 1980).

In un altro metodo (Taguchi et al., 1981) l'estrazione dei tensioattivi anionici è realizzata con bis[2-(5-cloro-2-piridilazo)-5-dietilamminofenato]cobalto(III) in benzene e la lettura spettrofotometrica della fase organica viene effettuata a 560 nm.

Altri autori (Higuchi, 1980 a, b) hanno messo a punto metodi spettrofotometrici utilizzando come reagente o il bromuro di 1-(4-nitrobenzil)-4-(4-dietilamminofenilazo)piridinio o lo ioduro di 1-metil-4-(4-dietilamminofenilazo)piridinio.

Parallelamente allo sviluppo delle metodiche spettrofotometriche anzidette, è andato sviluppandosi un altro filone di ricerca analitica teso a determinare i tensioattivi anionici tramite formazione di coppie ioniche con complessi metallici e determinazione quantitativa tramite assorbimento atomico; ciò con l'obiettivo di affinare le sensibilità dei metodi analitici ai sempre più stringenti limiti delle leggi per lo scarico di questi prodotti nei corpi idrici e per gli standard di qualità delle acque.

Nel 1970 Le Bihan ed altri hanno messo a punto un metodo per il dosaggio nell'acqua di mare di tensioattivi anionici nel campo di concentrazioni 10-500 $\mu\text{g/l}$ (Le Bihan & Courtot-Coupez, 1970). Il metodo essenzialmente si basa sulla formazione di un complesso tra l'ortofenantrolina rameica e detergenti anionici, successiva estrazione in metil isobutil chetone e determinazione del rame all'assorbimento atomico in fiamma. La riproducibilità del metodo viene descritta soddisfacente e la precisione è del 5% per concentrazioni in detergenti anionici superiori a 50 $\mu\text{g/l}$, diventando del 15% per concentrazioni di 10 $\mu\text{g/l}$. Viene inoltre eseguito un interessante studio sulle interferenze di ioni organici ed inorganici ed allo scopo di evitare tale tipo di interferenze nel procedimento vengono effettuate estrazioni multiple.

Allo scopo di evitare tale sistema di estrazioni multiple e di migliorare i limiti di sensibilità del metodo, i suddetti Autori (Le Bihan & Courtot-Coupez, 1977) hanno migliorato il metodo correggendo i valori del bianco con i dati di due estrazioni usando rispettivamente un ridotto ed un largo volume di solventi ed effettuando la determinazione del rame all'assorbimento atomico senza fiamma (6). Si ottengono sensibilità migliori di 10 $\mu\text{g/l}$ con deviazioni standard relative dell'ordine del 5%.

In un altro lavoro (Crisp et al., 1975) i detergenti anionici vengono estratti in cloroformio dopo complessazione con il catione bis etilendiammino rameico. La misurazione viene eseguita per assorbimento atomico in fiamma o per colorimetria. Nel metodo colorimetrico il complesso viene convertito in un intenso colore giallo con il 3-propil-5-idrossi-D-arabinotetraidrossibutil-tiazolidina-2-tione (PHTTT). Nel metodo all'assorbimento atomico invece l'estratto cloroformico viene trattato sotto agitazione con acido nitrico diluito che protonizza l'etilendiammina, il rame (II) passa in soluzione acquosa ove è direttamente determinato. Si ottengono dei limiti di rivelabilità rispettivamente di 60 e 30 $\mu\text{g/l}$. Il metodo richiede una sola estrazione, è direttamente applicabile ad acque di mare e risulta libero da interferenze attribuibili ad anioni inorganici.

Un metodo infine è stato approntato da Gagnon (Gagnon, 1979) sviluppando il lavoro originale di Crisp con la determinazione del complesso succitato tramite assorbimento atomico senza fiamma. Il metodo sperimentato in acque naturali e di mare è applicabile nel campo di concentrazioni 0-50 ppb ed applicabile fino a 15 ppm. Il limite di rivelabilità è pari a 0,3 ppb. Studi preliminari eseguiti dagli Autori hanno mostrato che gli anioni organici generalmente presenti nelle acque naturali non interferiscono nella determinazione. In tal metodo lo strato organico viene direttamente immerso nel forno di grafite. Sembra infine utile citare un'analisi degli ABS eseguita all'ultravioletto (Uchiyama, 1977) alla lunghezza d'onda di 222 nm, banda caratteristica del benzene e degli alchil benzene solfonati dopo estrazione del complesso blu di metilene-tensioattivo con 1,2-dicloroetano, lavaggio acido, e successivo passaggio del tensioat-

tivo nella fase acquosa.

Si reputa opportuno fare un breve excursus su alcune metodologie selettive che usando tecniche analitiche più sofisticate consentono di conoscere l'effettiva composizione di una miscela di tensioattivi anionici. Come è noto infatti la velocità di biodegradazione degli alchilbenzensolfonati lineari è fortemente influenzata dalla lunghezza della catena alchilica e dal punto di attacco del gruppo fenile alla catena alchilica (Swisher, 1963). Diventa di estremo interesse pertanto confrontare la composizione percentuale dei singoli componenti la miscela di alchilbenzensolfonati lineari.

Un metodo di determinazione per gas-cromatografia con colonne capillari è stato recentemente messo a punto (Waters & Garrigan, 1983) ed è stato impiegato per la conoscenza della distribuzione degli isomeri LAS in alcuni fiumi. Dopo estrazione dei LAS complessati con blu di metilene viene eseguita una serie di procedimenti di clean-up per eliminare le interferenze presenti ed il campione viene quindi desolfonato con acido fosforico concentrato ed iniettato nel gas-cromatografo previa aggiunta di uno standard interno.

Un procedimento abbastanza simile al precedente, tuttavia senza la desolfonazione iniziale, è stato messo a punto (Nakae et al., 1981) sfruttando la cromatografia liquida ad alta prestazione in fase inversa impiegando un rilevatore spettrofluorimetrico. Questi autori sono riusciti a separare i LAS secondo la lunghezza della loro catena alchilica. I risultati sono in accordo con quelli ottenuti con il metodo precedentemente descritto.

Hon Nami ed Hanya (1980) hanno recentemente sviluppato un metodo che consente la determinazione dei singoli LAS tramite la tecnica gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. I dati riportati dagli Autori hanno dimostrato che per i fiumi e baie giapponesi il contributo dei LAS alle sostanze attive al blu di metilene oscilla per i fiumi dal 40 all'85% e per le seconde intorno al 20%.

In un metodo messo a punto da Utsonomiya et al. (1981), tracce di ABS sono state recentemente evidenziate nelle acque e nei sedimenti mediante cromatografia liquida ad alta prestazione. I tensioattivi vengono estratti con 1,2-dicloroetano e separati mediante HPLC utilizzando 2 differenti fasi stazionarie, PSH-100 e PSH-05; quest'ultima fase ha dato i risultati migliori.

Un altro metodo (Matsueda et al., 1982) è stato impiegato per la determinazione quantitativa di ABS in acqua. L'estrazione è stata effettuata con metilisobutilchetone e la separazione mediante HPLC impiegando una colonna di SIL-C-18 e un eluente come l'etanolo all'80%.

Il limite minimo di rivelabilità è di 0,025 µg e il coefficiente di variazione del 2,3%.

Bibliografia

- BHAT, S.R.; CRISP, P.T.; ECKERT, J.M. & GIBSON, N.A. (1980), *Anal. Chim. Acta*, **11b**, 191-193.
- CRISP, P.T.; ECKERT, S.M. & GIBSON, J.M. (1975), *Anal. Chim. Acta*, **78**, 391-396.
- GAGNON, J.M. (1979), *Wat. Res.*, **13**, 53-56.
- HIGUCHI K.; SHIMORSKI, Y.; MIYATA, H.; TOEI, K. & HAYAMI, T. (1980a), *Analyst (London)*, **105**, 768-773.
- HIGUCHI, K.; MONYA, S.; SHIMOISKI, Y.; MIYATA, H. & TOEI, K. (1980b), *Bunseki Kagaku*, **29**, 180-183; *Chem. Abstr.*, **93**, 15581j.
- HON NAMI, H. & HANYA, T. (1980b), *Wat. Res.*, **14**, 1251-1256.
- LE BIHAN, A. & COURTOT-COUCPEZ, S. (1970), *Bull. Soc. Chem. Fra.*, **1**, 406-411.
- LE BIHAN, A. & COURTOT-COUCPEZ, S. (1977), *Anal. Lett.*, **10**(10), 759-767.
- LONGWELL, J. & MANIECE, W.P. (1955), *Analyst*, **80**, 167-171.

- MATSUEDA, T.; OSAKI, Y. & SHIGEE, S. (1982), *Bunseki Kagaku*, **31**, 59-63; *Chem. Abstr.*, **96**, 186932r.
- MOTOMIZU, S.; FUJIWARA, S.; FUJIWARA, A. & TOEI, K. (1982), *Anal. Chem.*, **53**, 392-397.
- NAKAE, A.; TSUJI, K. & YAMANAKA, M. (1981), *Anal. Chem.*, **53**, 1818-1821.
- SWISHER, R.D. (1963), *J. Wat. Poll. Control Fed.*, **39**, 877-892.
- TAGUCHI, S.; KASAHARA, F.; FUKUSHIMA, Y. & GOTO, K. (1981), *Talanta*, **28**, 616-618.
- USCHIYAMA, M. (1977), *Wat. Res.*, **11**, 205-207.
- UTSONOMIYA, A.; TKEDA, T.; TAKAMOTSU, K. & NAITO, S. (1980), *Bunseki Kagaku*, **29**, 837-842; (1981) *Chem. Abstr.* (1981), **94**, 214274g.
- WANG, L.K. (1975), *JAWWA*, Jan 19-21.
- WATERS, J. & GARRIGAN, J.T. (1983), *Wat. Res.*, **11**, 1549-1562.

Bibliografia

- BEAT, R., CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1980), *Wat. Res.*, **14**, 191-193.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1981), *Wat. Res.*, **15**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1982), *Wat. Res.*, **16**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1983), *Wat. Res.*, **17**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1984), *Wat. Res.*, **18**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1985), *Wat. Res.*, **19**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1986), *Wat. Res.*, **20**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1987), *Wat. Res.*, **21**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1988), *Wat. Res.*, **22**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1989), *Wat. Res.*, **23**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1990), *Wat. Res.*, **24**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1991), *Wat. Res.*, **25**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1992), *Wat. Res.*, **26**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1993), *Wat. Res.*, **27**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1994), *Wat. Res.*, **28**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1995), *Wat. Res.*, **29**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1996), *Wat. Res.*, **30**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1997), *Wat. Res.*, **31**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1998), *Wat. Res.*, **32**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (1999), *Wat. Res.*, **33**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2000), *Wat. Res.*, **34**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2001), *Wat. Res.*, **35**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2002), *Wat. Res.*, **36**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2003), *Wat. Res.*, **37**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2004), *Wat. Res.*, **38**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2005), *Wat. Res.*, **39**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2006), *Wat. Res.*, **40**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2007), *Wat. Res.*, **41**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2008), *Wat. Res.*, **42**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2009), *Wat. Res.*, **43**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2010), *Wat. Res.*, **44**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2011), *Wat. Res.*, **45**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2012), *Wat. Res.*, **46**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2013), *Wat. Res.*, **47**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2014), *Wat. Res.*, **48**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2015), *Wat. Res.*, **49**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2016), *Wat. Res.*, **50**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2017), *Wat. Res.*, **51**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2018), *Wat. Res.*, **52**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2019), *Wat. Res.*, **53**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2020), *Wat. Res.*, **54**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2021), *Wat. Res.*, **55**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2022), *Wat. Res.*, **56**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2023), *Wat. Res.*, **57**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2024), *Wat. Res.*, **58**, 101-103.
- CRIP, A.T., ECKERT, J.M. & GIBSON, M.A. (2025), *Wat. Res.*, **59**, 101-103.

CARATTERIZZAZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA. NOTA II: PERCENTUALI DI PRESENZA DI GRUPPI FUNZIONALI

A. Liberatori e G. Mininni

Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR Roma

Riassunto

L'alifaticità e l'aromaticità di numerosi composti organici, determinata dai picchi caratteristici della spettrometria infrarossa, è stata correlata con alcune variabili tipiche dei composti analizzati.

Dall'analisi della varianza è risultato che la variabile più significativa per la componente aromatica è la percentuale di atomi di idrogeno aromatici e per quella alifatica la percentuale di atomi di carbonio alifatici. L'aggiunta di ulteriori variabili non migliora apprezzabilmente il coefficiente di correlazione. In entrambi i casi l'equazione lineare è quella che meglio correla i dati sperimentali.

Summary

The aliphatic and aromatic percentages of a few organic compounds, as they were determined by typical peaks of the infrared spectrometry, have been correlated with some typical variables of these compounds.

The most significant variable, the aromatic and the aliphatic components depend on, has been found to be respectively the percentage of aromatic hydrogen atoms and the percentage of aliphatic carbon atoms.

The correlation coefficient does not improve significantly, when some more variables are considered. The linear equation was the best one in both the cases.

1. Introduzione

In una nota precedente sulla caratterizzazione delle sostanze organiche mediante spettrometria infrarossa con l'ausilio di un programma di calcolo è stato concentrato l'interesse sulla validità della risposta analitica soprattutto da un punto di vista qualitativo. In questo lavoro è invece messa in risalto la correlazione tra le percentuali di alifaticità ed aromaticità ed alcune variabili che tengono conto del peso relativo delle funzioni stesse rispetto alle funzioni totali presenti nelle molecole in studio.

2. Procedimento

Per quanto concerne la percentuale di gruppi aromatici (GAR) sono state considerate tre variabili indipendenti definite nel modo seguente:

x_1' = rapporto tra il numero di atomi di idrogeno aromatici e il numero di atomi di idrogeno totali

x_2' = rapporto tra il numero di doppi legami caratteristici dell'anello aromatico e il numero di legami totali

x_3' = rapporto tra il numero di atomi di carbonio aromatici e il numero di atomi di carbonio totali

Allo stesso modo si è proceduto per la stima delle percentuali di gruppi alifatici (GAL) considerando le tre variabili x_1'' , x_2'' , x_3'' definite nel modo seguente:

x_1'' = rapporto tra il numero di atomi di idrogeno alifatici e il numero di atomi di idrogeno totali

x_2'' = rapporto tra il numero di legami C-C e il numero di legami totali

x_3'' = rapporto tra il numero di atomi di carbonio alifatici e il numero di atomi di carbonio totali.

Il valore della percentuale di gruppi aromatici ottenuto dai picchi caratteristici degli spettri infrarossi dei vari composti organici è stato quindi correlato a variabili indipendenti che tenessero conto delle caratteristiche tipiche dei composti aromatici. La Tab. 1 mostra i valori assunti dalle variabili indipendenti e dalla variabile dipendente per i vari composti organici presi in esame.

Allo stesso modo si è proceduto per la componente alifatica correlando i valori assunti dalle variabili indipendenti definite sulla base delle caratteristiche tipiche dei composti alifatici ai risultati ottenuti misurando l'altezza dei picchi degli spettri infrarossi caratteristici dei legami alifatici (Tab. 2).

Tab. 1 - Relazione tra le percentuali di presenza della componente aromatica e le variabili indipendenti x_i

GAR	x_1'	x_2'	x_3'
25	0,28	0,25	0,50
100	1,00	0,50	1,00
4	0,31	0,33	0,67
45	0,36	0,30	0,75
43	0,60	0,59	0,75
17	0,56	0,33	0,67
10	0,33	0,54	0,50
27	0,67	0,50	0,83
8	0,23	0,33	0,67
5	0,14	0,27	0,54
27	0,31	0,30	0,60
54	0,82	0,43	0,92
8	0,57	0,43	0,86
40	0,67	0,33	0,83
38	0,38	0,33	0,60

Tab. 2 - Relazione tra la percentuale di presenza della componente alifatica e le variabili indipendenti x_i

GAR	x_1^*	x_2^*	x_3^*
100	1,00	1,00	1,00
75	0,72	0,50	0,50
61	0,61	0,11	0,30
42	0,54	0,00	0,20
85	0,87	0,50	0,75
35	0,33	0,13	0,14
35	1,00	0,25	0,33
66	0,44	0,30	0,22
63	0,89	0,50	0,50
77	0,67	0,36	0,36
83	0,75	0,80	0,67
83	0,80	0,75	0,60
8	0,69	0,25	0,25
25	0,57	0,31	0,25
64	0,90	0,50	0,50
18	0,54	0,23	0,27
41	1,00	0,50	0,50

L'analisi della varianza è stata fatta considerando cinque differenti tipi di relazione:

$$y = a_0 + \sum_i a_i x_i \quad (\text{equazione lineare}) \quad (1)$$

$$y = a_0 + \sum_i \frac{a_i}{x_i} \quad (\text{equazione inversa}) \quad (2)$$

$$\frac{1}{y} = a_0 + \sum_i \frac{a_i}{x_i} \quad (\text{equazione doppia inversa}) \quad (3)$$

$$y = a_0 \cdot ce^{\sum_i a_i x_i} \quad (\text{equazione esponenziale}) \quad (4)$$

$$y = a_0 \cdot \prod x_i^{a_i} \quad (\text{equazione geometrica}) \quad (5)$$

essendo la variabile dipendente rispettivamente GAR e GAL e le variabili x_i quelle suddette.

3. Risultati e discussione

Nelle Tab. 3 e 4 sono riportati i coefficienti delle variabili determinati con l'analisi della regressione rispettivamente per la componente aromatica ed alifatica.

Tab. 3 - Analisi della varianza - Variabile dipendente: percentuale di presenza della componente aromatica

Tipo di equazione	Variabili	Coefficienti			Coefficienti di correlazione
		a ₁	a ₂	a ₃	
1	x ₁ '	79,96	0	0	0,762
1	x ₁ ' x ₂ '	90,42	-40,94	0	0,775
1	x ₁ ' x ₂ ' x ₃ '	106	-45,24	-25,7	0,778
2	x ₁ '	-9,13	0	0	0,569
2	x ₁ ' x ₃ '	-5,392	0	-26,57	0,619
2	x ₁ ' x ₃ ' x ₂ '	-6,081	+2,888	-26,4	0,622
3	x ₁ '	0,029	0	0	0,629
3	x ₁ ' x ₂ '	0,037	-0,0272	0	0,662
3	x ₁ ' x ₂ ' x ₃ '	0,0421	-0,025	-0,0433	0,676
4	x ₁ '	2,691	0	0	0,682
4	x ₁ ' x ₃ '	4,017	0	-2,356	0,705
4	x ₁ ' x ₃ ' x ₂ '	4,858	-2,876	-2,145	0,730
5	x ₁ '	1,222	0	0	0,683
5	x ₁ ' x ₂ '	1,53	-0,973	0	0,715
5	x ₁ ' x ₂ ' x ₃ '	1,902	-1,041	-1,045	0,728

Per quanto riguarda la componente aromatica si può osservare che:

— la variabile x₁' (percentuale del numero di atomi di idrogeno aromatici) è quella che viene sempre selezionata per prima indipendentemente dal tipo di equazione considerata;

— Le variabili x₂' (percentuale di doppi legami aromatici) ed x₃' (percentuale di atomi di carbonio aromatici) presentano un effetto contrario a quello atteso e quindi non possono in ogni caso essere prese in considerazione.

Per quanto riguarda la componente alifatica si può osservare che:

— la variabile x₃'' (percentuale del numero di atomi di carbonio alifatici) è quella che viene sempre selezionata per prima indipendentemente dal tipo di equazione considerata

— l'aggiunta di un'ulteriore variabile non migliora apprezzabilmente il coefficiente di correlazione.

Sia per la componente aromatica che alifatica l'equazione lineare è quella con il più alto coefficiente di correlazione.

Sono state pertanto selezionate le due relazioni:

$$\text{GAR} = -8,47 + 79,96 \cdot x_1' \quad \text{Coeff. di corr.} \quad 0,762 \quad (6)$$

$$\text{GAL} = 18,22 + 88,73 \cdot x_3'' \quad \text{Coeff. di corr.} \quad 0,764 \quad (7)$$

Tab. 4 - Analisi della varianza - Variabile dipendente: percentuale di presenza della componente alifatica

Tipo di equazione	Variabili	Coefficienti			Coefficienti di correlazione
		a ₁	a ₂	a ₃	
1	x ₃ ^f	0	0	88,73	0,764
1	x ₃ ^f x ₁ ^f	20,25	0	75,01	0,781
1	x ₃ ^f x ₁ ^f x ₂ ^f	20,21	6,85	67,88	0,781
2	x ₃ ^f	0	0	-10,75	0,648
2	x ₃ ^f x ₁ ^f	-2,93	0	-10,50	0,719
2	x ₃ ^f x ₁ ^f x ₂ ^f	-2,89	0,005	-10,76	0,721
3	x ₃ ^f	0	0	0,0062	0,354
3	x ₃ ^f x ₂ ^f	0	-0,00002	0,0071	0,385
3	x ₃ ^f x ₂ ^f x ₁ ^f	-0,0002	-0,00002	0,0071	0,386
4	x ₃ ^f	0	0	1,80	0,620
4	x ₃ ^f x ₁ ^f	0,1	0	1,73	0,620
4	x ₃ ^f x ₁ ^f x ₂ ^f	0,1	-0,1	1,85	0,621
5	x ₃ ^f	0	0	0,77	0,612
5	x ₃ ^f x ₂ ^f	0	-0,08	0,91	0,630
5	x ₃ ^f x ₂ ^f x ₁ ^f	0,08	-0,07	0,086	0,634

4. Conclusioni

I risultati ottenuti mostrano che la descrizione della sostanza organica attraverso i gruppi funzionali fornisce alcune informazioni utili non ottenibili con altre metodologie analitiche.

In questo lavoro sono state esaminate soltanto le caratteristiche di «alifaticità» e di «aromaticità» delle sostanze, ma l'indagine potrebbe essere estesa ad altri gruppi funzionali (come gruppi carbonilici, nitrili, ossidrilici, etc.).

Infine ci sembra necessario ribadire che questa metodologia serve a fornire qualche informazione utile sui gruppi funzionali presenti nel materiale organico e che non può in nessun modo sostituire altre tecniche analitiche, come la cromatografia, adatta alla determinazione di singole sostanze.

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	1984	—
• 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	1979-1984
C-019	Potassio	1972	
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1979-1984
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 con 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	1984
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 albuminoideo	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	1984
E-004	Oli minerali	—	1984
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	1984
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	—	1984
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.

INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI «METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE» (*)

Codice	Parametro	Anno di pubblicazione
	Indicazioni generali:	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
100	Caratteristiche chimico-fisiche	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
200	Specie metalliche:	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
300	Specie inorganiche non metalliche:	
300	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice disciolta	1983
400	Composti organici:	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
500	Saggi biologici e microbiologici	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
600	Prove di tossicità:	
610	Saggio di irritotossicità	

(*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo raccoglitore, presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993.255). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.