

# c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

# Metodi analitici

# per le acque

## notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 5 - N. 1

Gennaio-Marzo 1985

- Determinazione gascromatografica dell'estere n-butilico dell'acido nitrilotriacetico (NTA) (S. Galassi, T. La Noce e A. De Paolis)
- Determinazione di oli a bassa tossicità presenti nei materiali di risulta delle operazioni di trivellazione «offshore» (S. Capri)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»

- *Gas chromatographic determination of nitrilotriacetic acid n-butyl ester* (S. Galassi, T. La Noce e A. De Paolis)
- *Determination of low toxicity oils in discharges from offshore drilling operations* (S. Capri)

- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.

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

ISSN 0382-1452

Gennaio-Marzo 1985

Anno 8 - N. 1

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 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 GAS-CROMATOGRAFICA DELL'ESTERE n-BUTILICO DELL'ACIDO NITRILOTRIACETICO (NTA)

Finalmente Games et al. [6] modificando tra l'altro le procedure di iniezione e di rivelazione, hanno ottenuto un metodo di determinazione di NTA a basse concentrazioni (> 100 µg/l), un metodo in grado di essere applicato a matrici molto complesse (liquami in trattamento e in uscita da impianti di depurazione, acque di fiume, ecc.).

S. Galassi<sup>†</sup>, T. La Noce<sup>\*\*</sup>, A. De Paolis<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR Brugherio

<sup>\*\*</sup>Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR Roma

### Riassunto

Viene presentato un metodo gas-cromatografico per la determinazione quantitativa dell'acido nitriлотriacetico (NTA), dopo esterificazione con HCl/n-butanolo. La determinazione del derivato esterificato viene eseguita per via gas-cromatografica utilizzando un rivelatore selettivo per i composti azotati.

### Summary

A gas chromatographic determination of nitrilo triacetic acid (NTA) is introduced, after derivatization with an HCl/n-Butanol solution to form the n-Butyl ester of NTA. The determination is performed by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector.

### 1. Introduzione

Allo scopo di limitare l'apporto di fosforo nelle acque e quindi attenuare i fenomeni di eutrofizzazione attribuibili principalmente a questo elemento (fattore limitante), è stato proposto, negli ultimi tempi, la sostituzione del sodio tripolifosfato con il sale sodico dell'acido nitriлоtriacetico (NTA).

Anche l'Italia ha provveduto ad autorizzare l'impiego di NTA nei detersivi, anche se in quantità estremamente limitata (2.000 t/anno) [1]. Il Consiglio Superiore della Sanità ha provveduto anche a mettere a punto un programma di monitoraggio ambientale in ottemperanza alle indicazioni di legge [2].

A livello internazionale diversi Paesi hanno introdotto o stanno per introdurre l'uso dell'NTA (Canada, Olanda, Svizzera, Svezia, Germania, etc.) generalmente in quantità controllate, soprattutto nei detersivi per bucato.

Alla luce di questi avvenimenti appare utile poter disporre di un metodo affidabile, sensibile e rapido per la determinazione di tracce di NTA nelle acque naturali.

Al riguardo a livello internazionale, sono stati sviluppati metodi che si richiamano alle principali tecniche analitiche, come la gas-cromatografia, la polarografia e la colorimetria. Tra queste, a livello di tracce, la tecnica più seguita per determinare l'NTA è stata ed è quella gas-cromatografica.

Uno dei metodi più usati è quello proposto da Aue et al. [3] che si basa sull'arricchimento dell'NTA su resina scambiatrice anionica, sulla sua derivatizzazione a tris-n-butil estere e quantificazione finale mediante gas-cromatografia.

Successivamente altri Autori hanno apportato modifiche, al metodo di Aue et al., quale ad esempio

l'introduzione del rivelatore selettivo dell'azoto [4, 5].

Finalmente Games et al. [6] modificando tra l'altro le procedure di isolamento dell'NTA, al fine di ridurre le interferenze positive, potevano mettere a punto, per la determinazione di NTA a basse concentrazioni ( $< 100 \mu\text{g}/\text{l}$ ), un metodo in grado di essere applicato a matrici molto complesse (liquami in entrata e in uscita da impianti di depurazione, acque di fiume, etc.).

A quest'ultimo lavoro, opportunamente ripreso da gruppi di lavoro a livello europeo [7], si è fatto riferimento nell'elaborare il metodo descritto nel seguito.

## 2. Principio del metodo

I campioni acquosi, contenenti NTA, vengono portati a secco a temperatura ambiente in corrente di azoto per evitare la decomposizione del composto. Successivamente i residui vengono esterificati a caldo con n-butanolo in ambiente acido.

La miscela di reazione viene diluita in acqua bidistillata e l'estere n-butilico dell'acido nitrilotriacetico viene estratto con pentano dalla fase acquosa. L'estratto pentanico, essiccato su solfato di sodio anidro, viene analizzato quantitativamente per via gas-cromatografica.

## 3. Reattivi

- 3.1 Acido cloridrico, grado analitico (37%)
- 3.2 Pentano per analisi dei pesticidi
- 3.3 n-Butanolo per fluorimetria
- 3.4 Acido nitrilotriacetico Triplex 1 (NTA)
- 3.5 Atrazina, standard gas-cromatografico
- 3.6 Solfato di sodio anidro, grado analitico
- 3.7 Idrossido di sodio 1N (Normex)
- 3.8 Acido solforico 95-97%, grado analitico
- 3.9 Azoto anidro PPL
- 3.10 Acqua bidistillata preparata al momento dell'uso
- 3.11 Metanolo per cromatografia

## 4. Vetreria

- 4.1 Provette in vetro pyrex da 10 ml, diametro est. = 15 mm, sottotappo ricoperto di teflon
- 4.2 Provette in vetro, tarate a 2 ml, tappo a vite, sottotappo ricoperto di teflon
- 4.3 Pipette Pasteur
- 4.4 Microsiringhe tipo Hamilton, da 50  $\mu\text{l}$  e da 10  $\mu\text{l}$
- 4.5 Contenitori in vetro per la preparazione della soluzione di HCl 1N in n-butanolo (come da Fig. 1).
- 4.6 Normale vetreria di laboratorio

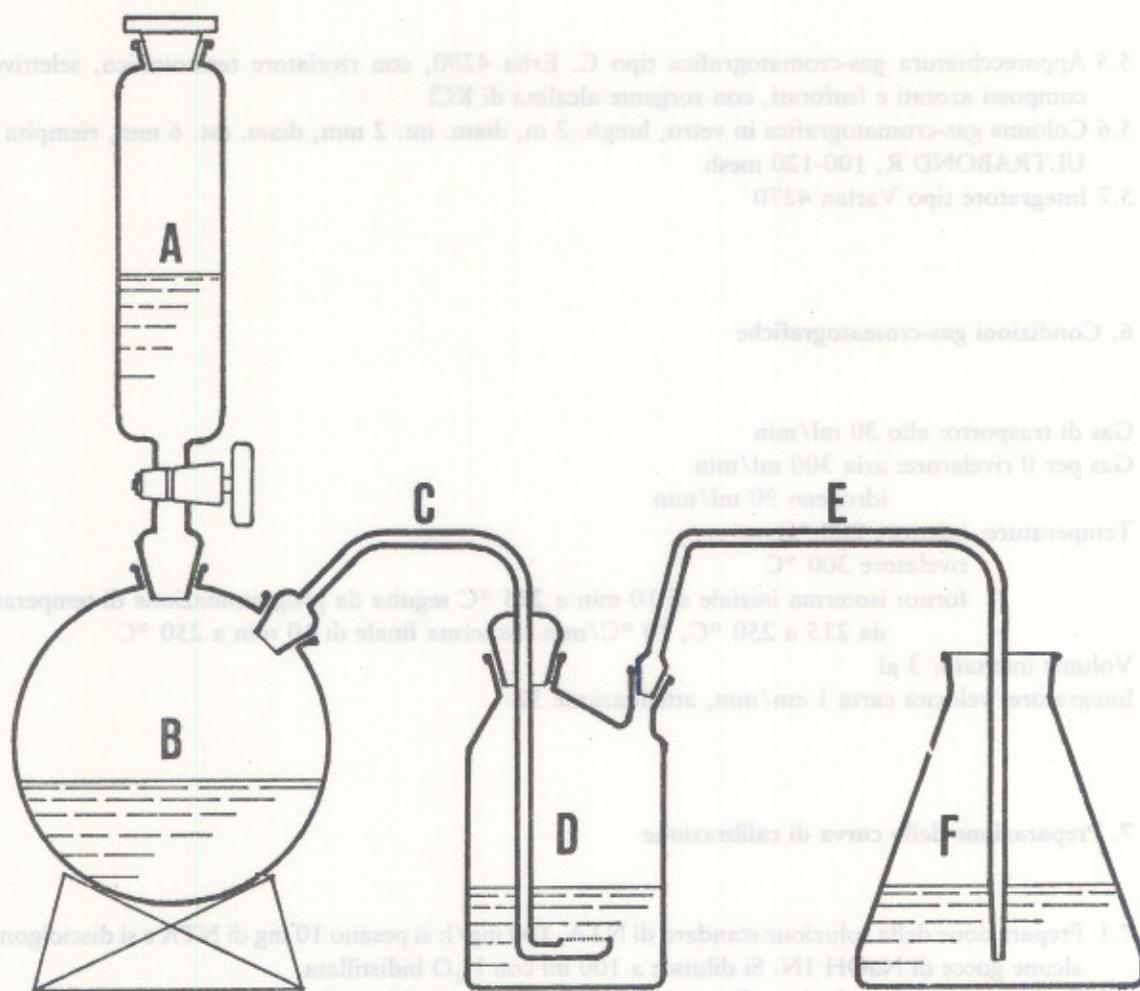


Fig. 1 - Dispositivo per la preparazione della soluzione butanolica di acido cloridrico.

- A - Buretta graduata (divisioni ogni 2 ml) da 150 ml con tappo 29/32 e rubinetto in teflon, raccordato con il matraccio B, mediante cono normalizzato.
- B - Matraccio a due colli normalizzati (29-32), da 2000 ml.
- C - Raccordo da collo 29/32 a collo 38/40 con gorgogliatore a setto poroso in vetro sinterizzato.
- D - Torre di lavaggio da 200 ml a due colli 38/40 e 14'5/12.
- E - Raccordo normalizzato 14'5/12 con strozzatura terminale.
- F - Beuta da 150 ml, con cono normalizzato 29/32 e tappo in vetro.

## 5. Apparecchiature

- 5.1 Agitatore tipo Vortex
- 5.2 Agitatori magnetici
- 5.3 Rampa di erogazione di azoto, a sei vie, con puntali in vetro
- 5.4 Blocco riscaldante a temperatura regolabile ( $\pm 0,5$  °C), con fori portaprovette, diam. 15 mm, a profondità tale da ricoprire non più di metà dell'altezza delle provette

- 5.5 Apparecchiatura gas-cromatografica tipo C. Erba 4200, con rivelatore termoionico, selettivo ai composti azotati e fosforati, con sorgente alcalina di KCl
- 5.6 Colonna gas-cromatografica in vetro, lung. 2 m, diam. int. 2 mm, diam. est. 6 mm, riempita con ULTRABOND R, 100-120 mesh
- 5.7 Integratore tipo Varian 4270

## 6. Condizioni gas-cromatografiche

Gas di trasporto: elio 30 ml/min

Gas per il rivelatore: aria 300 ml/min  
idrogeno 30 ml/min

Temperature: iniettore 280 °C

rivelatore 300 °C

forno: isoterma iniziale di 10 min a 215 °C seguita da programmazione di temperatura da 215 a 250 °C, 10 °C/min. Isoterma finale di 10 min a 250 °C

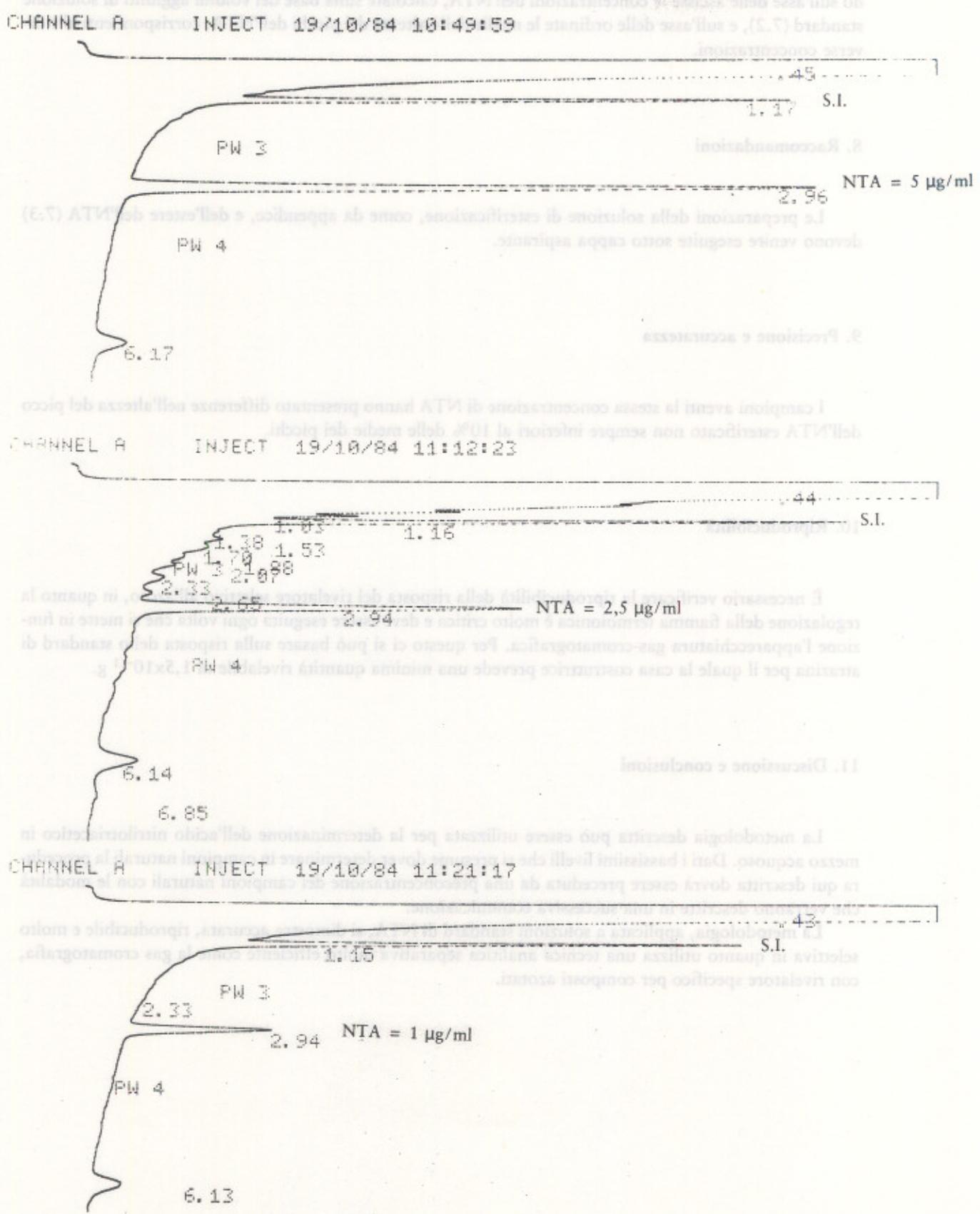
Volume iniettato: 3  $\mu$ l

Integratore: velocità carta 1 cm/min, attenuazione 32

## 7. Preparazione della curva di calibrazione

- 7.1 Preparazione della soluzione standard di NTA, 100 mg/l: si pesano 10 mg di NTA e si disciolgono in alcune gocce di NaOH 1N. Si diluisce a 100 ml con H<sub>2</sub>O bidistillata.
- 7.2 Preparazione della soluzione di standard interno: si pesano 10 mg di atrazina e si disciolgono in 100 ml di metanolo.
- 7.3 Esterificazione dell'NTA: si preparano due serie di provette con tappo a vite in cui si introducono volumi crescenti di soluzione di NTA (7.1) da 20 a 100  $\mu$ l, e una provetta per il bianco in cui si introducono 100  $\mu$ l di H<sub>2</sub>O bidistillata con microsiringa.  
Si porta a secchezza sotto flusso di azoto, a temperatura ambiente, fino ad ottenere un alone bianco sul fondo di ogni provetta. Si aggiunge in ogni provetta un volume pari a 2 ml di soluzione di esterificazione, HCl 1N in n-butanolo, preparata e titolata secondo la procedura descritta nell'appendice. Si agita con Vortex per alcuni secondi.  
Le provette chiuse vengono quindi introdotte nel blocco riscaldante che deve aver già raggiunto la temperatura di reazione di 85°C. Dopo 30 min di riscaldamento le provette vengono estratte dal blocco riscaldante e lasciate raffreddare.
- 7.4 Estrazione dell'estere dell'NTA dalla miscela di reazione: si trasferisce, quindi, il contenuto delle provette in matracci da 50 ml, riempiti con H<sub>2</sub>O bidistillata fino alla base del collo. Si agita fino a completo miscelamento nel n-butanolo con l'acqua.  
Si aggiunge 1 ml di pentano in ogni matraccio e si agita per alcuni minuti con agitatore magnetico. Si trasferisce poi l'estratto pentanico in un piccolo recipiente contenente solfato di sodio anidro. Si esegue un'altra estrazione con 1 ml di pentano e gli estratti riuniti vengono portati al volume finale di 2 ml, utilizzando per portare a volume pentano passato nel recipiente contenente il solfato di sodio.
- 7.5 Analisi gas-cromatografica: si aggiunge in ogni provetta lo standard interno (10  $\mu$ l di soluzione 7.2) si agita e si inietta nel gas-cromatografo. Nelle condizioni descritte in precedenza (6.) si ottengono dei cromatogrammi del tipo di quelli rappresentati in Fig. 2. Il primo picco, dopo il solvente, corri-

Fig. 2 - Cromatogrammi dell'estere butilico dell'NTA, a tre diverse concentrazioni (S.I. = standard interno).



sponde allo standard interno atrazina, il picco con tempo di ritenzione relativo all'atrazina = 2,54, corrisponde all'estere n-butilico dell'NTA e il picco successivo rappresenta un'impurezza presente in quantità pressoché costante in tutti i campioni, bianco compreso. La retta di taratura (Fig. 3) si ottiene riportando sull'asse delle ascisse le concentrazioni dell'NTA, calcolate sulla base dei volumi aggiunti di soluzione standard (7.2), e sull'asse delle ordinate le medie delle altezze dei picchi dell'NTA, corrispondenti alle diverse concentrazioni.

### 8. Raccomandazioni

Le preparazioni della soluzione di esterificazione, come da appendice, e dell'estere dell'NTA (7.3) devono venire eseguite sotto cappa aspirante.

### 9. Precisione e accuratezza

I campioni aventi la stessa concentrazione di NTA hanno presentato differenze nell'altezza del picco dell'NTA esterificato non sempre inferiori al 10% delle medie dei picchi.

### 10. Riproducibilità

È necessario verificare la riproducibilità della risposta del rivelatore selettivo all'azoto, in quanto la regolazione della fiamma termoionica è molto critica e deve essere eseguita ogni volta che si mette in funzione l'apparecchiatura gas-cromatografica. Per questo ci si può basare sulla risposta dello standard di atrazina per il quale la casa costruttrice prevede una minima quantità rivelabile di  $1,5 \times 10^{-13}$  g.

### 11. Discussione e conclusioni

La metodologia descritta può essere utilizzata per la determinazione dell'acido nitrilotriacetico in mezzo acquoso. Dati i bassissimi livelli che si presume dover determinare in campioni naturali la procedura qui descritta dovrà essere preceduta da una preconcentrazione dei campioni naturali con le modalità che verranno descritte in una successiva comunicazione.

La metodologia, applicata a soluzioni standard di NTA, si dimostra accurata, riproducibile e molto selettiva in quanto utilizza una tecnica analitica separativa molto efficiente come la gas cromatografia, con rivelatore specifico per composti azotati.

B → 24.7551    R → 12.9439    R → .9853    G.L. → 1

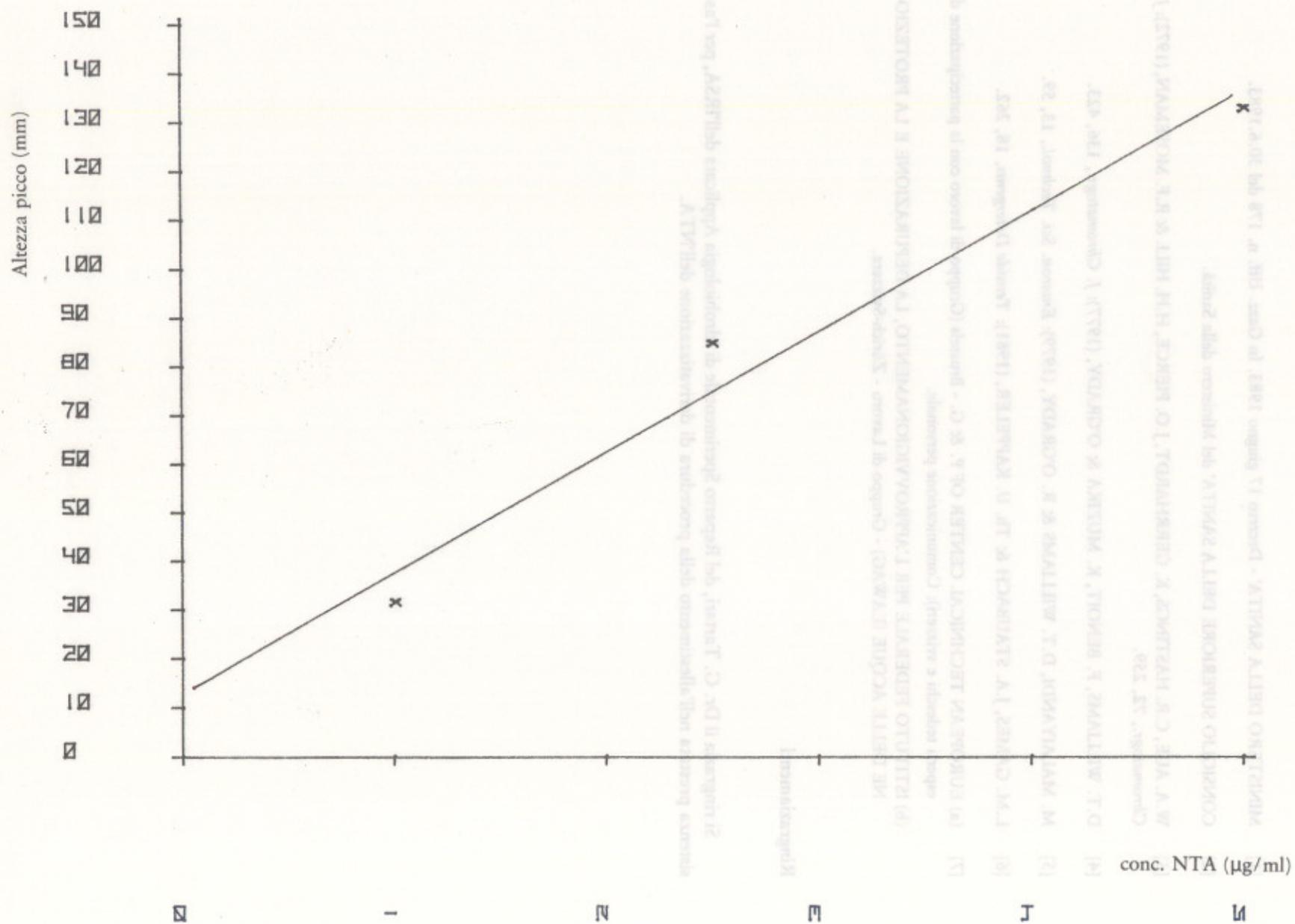


Fig. 3 - Retta di calibrazione per la determinazione quantitativa dell'NTA.

## 12. Bibliografia

- [1] MINISTERO DELLA SANITA' - Decreto 17 giugno 1983. In Gazz. Uff. n. 178 del 30.6.1983.
- [2] CONSIGLIO SUPERIORE DELLA SANITA' del Ministero della Sanità.
- [3] W.A. AUE, C.R. HASTINGS, K. GERRHARDT, J.O. PIERCE, H.H. HILL & R.F. MOSEMAN, (1972): *J. Chromatogr.*, **72**, 259.
- [4] D.T. WILLIAMS, F. BENOIT, K. MUZIKA & O'GRADY, (1977): *J. Chromatogr.*, **136**, 423.
- [5] M. MALAIYANDI, D.T. WILLIAMS & R. O'GRADY, (1979): *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 59.
- [6] L.M. GAMES, J.A. STAUBACH & Th. U. KAPPELER, (1981): *Tenside Detergents*, **18**, 262.
- [7] (a) EUROPEAN TECHNICAL CENTER OF P. & G. - Brussels (Gruppo di lavoro con la partecipazione di esperti tedeschi e svizzeri): Comunicazione personale.  
(b) ISTITUTO FEDERALE PER L'APPROVVIGIONAMENTO, LA DEPURAZIONE E LA PROTEZIONE DELLE ACQUE (EAWAG) - Gruppo di Lavoro - Zürich-Svizzera.

## Ringraziamenti

Si ringrazia il Dr. G. Tartari, del Reparto Sperimentale di Idrobiologia Applicata dell'IRSA, per l'assistenza prestata nell'allestimento della procedura di derivatizzazione dell'NTA.

DETERMINAZIONE DI OLI A BASA TOSICITA' PRESENTI NEI MATERIALI  
 DELLE OPERAZIONI DI TRIVELLAZIONE OFFSHORE

Appendice

Preparazione della soluzione HCl 1N in n-butanolo

La soluzione per l'esterificazione è preparata facendo gorgogliare acido cloridrico gassoso attraverso n-butanolo, con l'apparecchiatura descritta in Fig. 1 (4.5.).

Acido cloridrico al 37% (circa 10 ml) viene fatto gocciolare dalla buretta A nel matraccio B, contenente 500 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'acido cloridrico gassoso che si sviluppa viene fatto gorgogliare nella torre di lavaggio D contenente 100 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e infine nella beuta, F, contenente 100 ml di n-butanolo.

La soluzione HCl/n-butanolo, deve essere conservata refrigerata in recipiente ermeticamente chiuso e titolata prima del suo utilizzo per l'esterificazione dell'NTA.

Titolazione

Una porzione misurata (5-10ml) della soluzione HCl/n-butanolo, viene diluita in circa 50 ml di H<sub>2</sub>O bidistillata, agitata con agitatore magnetico e titolata con NaOH 1N, in presenza di fenolfaleina come indicatore.

INTRODUZIONE

L'impiego di oli più raffinati nelle operazioni di trivellazione tende a limitare l'effetto inquinante sull'ambiente marino in virtù della loro più bassa tossicità rispetto agli oli diesel. Infatti, mentre questi ultimi contengono un'apprezzabile frazione aromatica, negli oli a base tossicità prevale la componente alifatica meno tossica.

In questo lavoro sono state verificate le metodiche adottate dal Ministero dell'Energia del Regno Unito e dall'Institute of Petroleum - di cui è data ampia descrizione nei testi riportati in bibliografia.

Le analisi possono essere realizzate sia sulla piattaforma di trivellazione che in laboratorio a terra, ovviamente seguendo metodiche differenti che permettono di ottenere risultati di maggiore o minore accuratezza.

Nelle analisi sul posto (offshore) il campione viene sottoposto a dissoluzione al fine di separare gli oli e acqua dalla fase solida; dalla lettura del volume di acqua raccolto e dalla differenza tra il peso del recipiente di raccolta del distillato — prima e dopo l'effettuazione della prova — si riesce a risalire alla percentuale di oli contenuta nel campione. Questa determinazione, utile per analisi di routine, è tanto più accurata quanto maggiore è la percentuale di idrocarburi volatili. Le analisi condotte invece in laboratorio consentono di ottenere risultati sicuramente più affidabili riguardo al contenuto di oli, acqua e solidi.

A tal uopo si possono seguire due metodi: — nel primo si determina il contenuto di acqua sottoponendo il campione, pesato accuratamente, ad estrazione con toluene e risalendo dal volume di acqua estratta; il contenuto di solidi è determinato per pesata del residuo dell'estrazione dopo allontanamento del solvente e riscaldamento a 110°C; l'olio viene ottenuto per differenza;

— nel secondo si effettua una più accurata determinazione del contenuto di olio mediante spettrom-

## DETERMINAZIONE DI OLI A BASSA TOSSICITA' PRESENTI NEI MATERIALI DI RISULTA DELLE OPERAZIONI DI TRIVELLAZIONE OFFSHORE

S. Capri

Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR Roma

### Riassunto

Vengono presentati due metodi analitici per la determinazione di oli a bassa tossicità presenti nei materiali di risulta delle operazioni di trivellazione di pozzi petroliferi «offshore».

### Summary

*Two analytical methods are introduced to determine low toxicity oils in discharges from offshore drilling operations.*

### INTRODUZIONE

L'impiego di oli più raffinati nelle operazioni di trivellazione tende a limitare l'effetto inquinante sull'ambiente marino in virtù della loro più bassa tossicità acuta rispetto agli oli diesel. Infatti, mentre questi ultimi contengono un'apprezzabile frazione aromatica, negli oli a bassa tossicità prevale la componente alifatica meno tossica.

In questo lavoro sono state verificate le metodiche adottate dal Ministero dell'Energia del Regno Unito e dall'«Institute of Petroleum» di cui è data ampia descrizione nei testi riportati in bibliografia.

Le analisi possono essere realizzate sia sulla piattaforma di trivellazione che in laboratorio a terra, ovviamente seguendo metodiche differenti che permettono di ottenere risultati di maggiore o minore accuratezza.

Nelle analisi sul posto (offshore) il campione viene sottoposto a distillazione al fine di separare oli ed acqua dalla fase solida; dalla lettura del volume di acqua raccolto e dalla differenza tra il peso del recipiente di raccolta del distillato — prima e dopo l'effettuazione della prova — si riesce a risalire alla percentuale di oli contenuta nel campione. Questa determinazione, utile per analisi di routine; è tanto più accurata quanto maggiore è la percentuale di idrocarburi volatili. Le analisi condotte invece in laboratorio consentono di ottenere risultati sicuramente più affidabili riguardo al contenuto di olio, acqua e solidi.

A tal uopo si possono seguire due metodi:

— nel primo si determina il contenuto di acqua sottoponendo il campione, pesato accuratamente, ad estrazione con toluene e risalendo dal volume al peso; il contenuto di solidi è determinato per pesata del residuo dell'estrazione dopo allontanamento del solvente e riscaldamento a 110°C; l'olio viene ottenuto per differenza:

— nel secondo si effettua una più accurata determinazione del contenuto di olio mediante spettrome-

tria IR al numero d'onda di  $2940\text{ cm}^{-1}$  dopo estrazione da una quantità nota di campione; il solido residuo si determina per pesata dopo allontanamento del solvente e riscaldamento a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ; l'acqua viene ottenuta per differenza.

In questo lavoro l'interesse è stato rivolto alla comparazione dei risultati ottenuti effettuando la determinazione spettroscopica all'IR con  $\text{CCl}_4$  di due oli minerali di tipo commerciale.

Nello stesso tempo è stata condotta un'indagine sull'ipotesi di sostituzione del  $\text{CCl}_4$  con Freon 113 (1.1.2 Tricloro - 1.2.2 Trifluoroetano), la cui accertata minore tossicità ne ha consigliato l'impiego anche su metodiche ufficiali.

## CAMPIONAMENTO

Si preleva un quantitativo di campione rappresentativo del materiale proveniente da tutti i vibrovagli presenti sulla piattaforma (almeno  $0,5\text{ kg}$  fino ad un massimo di  $1\text{ kg}$ ).

Nel caso in cui sulla piattaforma sia previsto un sistema di centrifugazione per ridurre le perdite di olio — per mantenere la quantità di olio scaricato a un livello accettabile per l'ambiente — il campione deve essere prelevato in ingresso e in uscita da questa apparecchiatura per poter valutare l'efficacia dell'abbattimento.

I campioni vengono quindi trasferiti su una superficie liscia (politene  $2\text{-}3\text{ mm}$  di spessore), assicurandosi che tutto l'olio raccolto venga trasferito effettivamente con i solidi e cercando di realizzare un intimo mescolamento.

Si campiona immediatamente trasferendo il materiale nei contenitori, le cui caratteristiche dipenderanno dal luogo in cui si effettua l'analisi e dal metodo prescelto.

## ANALISI

### 1. Determinazione sul posto

Ai fini di una valutazione immediata e routinaria del contenuto in oli del campione si può effettuare l'analisi sulla stessa piattaforma (offshore).

#### — Apparecchiatura

— apparato per la distillazione con recipiente di distillazione da  $20\text{ ml}$  e contenitore di raccolta del distillato costituito da un cilindro graduato da  $10\text{ ml}$  con divisioni da  $0,1\text{ ml}$ .

— bilancia capace di pesare con un'accuratezza di  $0,1\text{ g}$  in condizioni offshore.

#### — Procedimento

Si pesa il cilindro e la camera di distillazione con coperchio. Si riempie quest'ultima il più completamente possibile con i detriti e si effettua una nuova pesata della camera. Si riscalda la camera opportu-

namente facendo in modo che la distillazione duri almeno 25 minuti e, dopo raffreddamento, si legge il volume di acqua raccolto e si pesa il recipiente di raccolta del distillato con il suo contenuto.

#### — Calcoli

La quantità di olio presente nei detriti viene espressa come percento in peso riferito al campione analizzato:

$$\% \text{ di olio} = \frac{\text{peso dell'olio}}{\text{peso del campione}} \cdot 100$$

peso dell'olio = (peso dell'olio + peso dell'acqua) — peso dell'acqua. Il peso dell'acqua è ricavabile dal volume dell'acqua e dalla densità.

## 2. Determinazione in laboratorio

Per analisi più accurate in laboratorio sulla terraferma si possono seguire 2 metodi.

### 2.1 Metodo di Dean-Stark

#### 2.1.1 Contenuto di acqua

##### — Apparecchiatura

Mantello riscaldante da 500 ml.

Apparecchiatura di Dean e Stark\* con recipienti di raccolta da 10 ml e recipiente di distillazione da 500 ml.

##### — Reagenti

Toluene

##### — Procedimento

Si pesano accuratamente 50 g di campione circa, si trasferiscono in un recipiente per distillazione, pulito e asciutto, aggiungendo 100-200 mg di pietra pomice, accuratamente pesata e 200 ml di toluene. Il calore va fornito in modo da ottenere un'ebollizione regolare e una velocità di condensazione del distillato pari a 2 ÷ 5 gocce al secondo. La distillazione va protratta fino a che non vi siano più tracce di acqua in nessuna zona dell'apparecchiatura, eccetto che nella trappola, dove il volume di acqua deve rimanere costante per 5 minuti.

\* Equivalente al dispositivo di Marcussón dal Catalogo C. Erba.

Completata la distillazione, si lascia raffreddare la trappola e il suo contenuto a temperatura ambiente e si legge il volume dell'acqua nella trappola.

$$\% \text{ acqua} = \frac{\text{volume di acqua nella trappola (ml)}}{\text{peso di campione (g)}} \cdot 100$$

### 2.1.2 Contenuto di solidi

#### — Apparecchiatura

Tubi da centrifuga da 150 ml.  
Centrifuga  
Bacchetta di vetro

#### — Reattivi

1,1,1 Tricloroetano

#### — Procedimento

I solidi e il toluene, proveniente dalla determinazione del contenuto di acqua, vengono trasferiti in due tubi da centrifuga asciutti e puliti, pesati in precedenza. Si centrifuga fino ad ottenere un supernatante chiaro e quindi si scarica il toluene dopo decantazione.

Si aggiungono 100 ml circa di reattivo a ciascun tubo, usandone una frazione, per riprendere il solido eventualmente rimasto nel recipiente di distillazione, si mescola bene con una bacchetta di vetro e si centrifuga scaricando il supernatante. Dopo aver ripetuto più di due volte i lavaggi con 1,1,1-Tricloroetano lo si rimuove per evaporazione mediante bagno ad acqua bollente e infine si secca il solido in stufa a 110 °C fino a peso costante.

$$\% \text{ Solido} = \frac{\text{peso di solido secco (g)} - \text{peso di pietra pomice (g)}}{\text{peso campione (g)}}$$

Il contenuto di olio viene determinato per differenza.

$$\% \text{ olio} = 100 - (\% \text{ solidi} + \% \text{ acqua})$$

### 2.2 Metodo per ebollizione a ricadere

#### — Apparecchiatura

Pallone di vetro  
Mantello di riscaldamento  
Condensatore a ricadere a doppia parete  
Recipiente ed imbuto Buchner  
Spettrofotometro infrarosso

### — Procedimento

Si pesano accuratamente circa 20 g di campione e si trasferiscono in un pallone di vetro, pulito e asciutto. Si aggiungono 120 ml di  $\text{CCl}_4$  e si fa bollire a ricadere per circa 30 minuti.

Dopo aver lasciato raffreddare si filtra in un imbuto Buchner al fine di ottenere una soluzione limpida, si lava il solido con  $\text{CCl}_4$  e quindi si porta il filtrato e le soluzioni di lavaggio a 250 ml in pallone tarato. Si trasferisce il solido su un vetrino da orologio pulito ed asciutto, lo si fa seccare in stufa a  $110^\circ\text{C}$ , e, dopo averlo fatto raffreddare in essiccatore, si effettua la pesata.

Si fa un'opportuna diluizione della soluzione contenuta nel matraccio da 250 ml, con  $\text{CCl}_4$  e la si analizza a numeri d'onda compresi tra  $2600$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  per ottenere un'adeguata linea base e misurare l'altezza del picco a  $2940\text{ cm}^{-1}$ . Si utilizzano valori di assorbanza ottenuti con celle in silice di 1 cm e con  $\text{CCl}_4$  come riferimento.

### — Calibrazione

Si pesano 0,5 g di olio di riferimento e si portano a volume a 500 ml con  $\text{CCl}_4$ .

Si trasferiscono accuratamente 10,20 e 30 ml della soluzione di olio standard in palloni tarati da 100 ml e si porta a volume con  $\text{CCl}_4$ . Si analizzano le soluzioni campione e si riporta in un grafico di calibrazione l'andamento dell'altezza del picco in funzione della concentrazione di olio. Lo standard dovrebbe essere preparato estraendo un quantitativo di olio e delle sostanze in esso solubili da un campione del fango di trivellazione utilizzato.

## PROVE SPERIMENTALI PRELIMINARI E DISCUSSIONE

Da prove effettuate in laboratorio si è evidenziato come la spettrofotometria all'infrarosso risulti un'utile tecnica per la determinazione degli oli a bassa tossicità in quanto è in grado di misurare la frazione alifatica nettamente prevalente in questi composti. Si è potuto altresì constatare che gli spettri di assorbimento nell'IR, rispettivamente in tetracloruro di carbonio e in freon, risultano abbastanza simili sia in termini qualitativi che quantitativi, giustificando l'impiego indifferentemente dell'uno o dell'altro solvente ai fini della determinazione analitica di questi oli.

A titolo esemplificativo sono riportate le rette di calibrazione relative ad un olio commerciale (Fig. 1).

Le prove condotte su due tipi di oli (ESSO TSD 2832 ed AGIP 1711), hanno mostrato coefficienti di estinzione abbastanza simili e hanno dato risultati sostanzialmente riproducibili.

## BIBLIOGRAFIA

DEPARTMENT OF ENERGY - UNITED KINGDOM (1984): «Regulation of oil containing discharges resulting from offshore drilling operations».

INSTITUTE OF PETROLEUM (1970): «Methods for analysis and testing», Standards for Petroleum and its Products, 74.

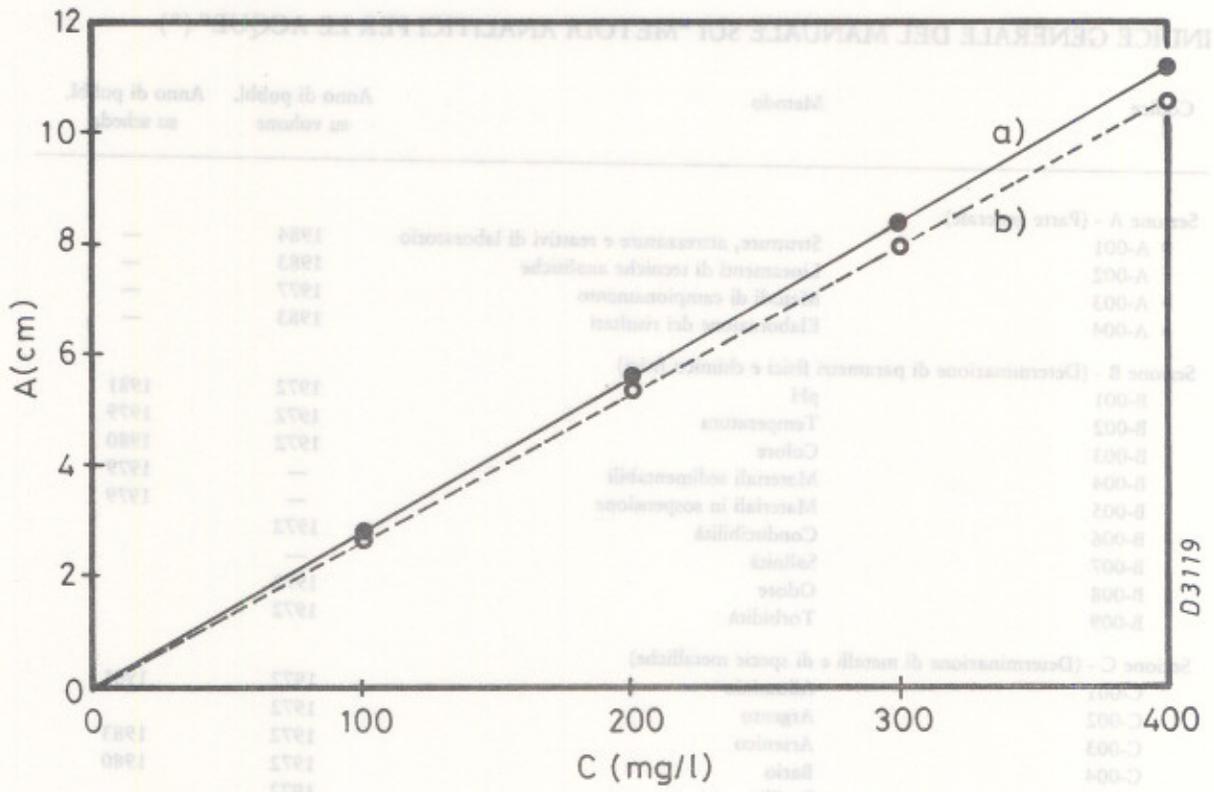


Fig. 1 - Rette di calibrazione dell'olio ESSO TSD 2832: a) in  $CCl_4$ ; b) in Freon.

Condizioni operative: espansione ascissa = 1; espansione ordinata = 1; velocità di scansione =  $3.800 \text{ cm}^{-1}/60 \text{ min}$ ; celle in NaCl = 0,5 cm.

(segue)

(\*) I metodi indicati sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendita, Palazzo Aldo Moro, 7 - 00182 Roma (Tel. 06/475252). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.  
 (\*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

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

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A - (Parte generale)</b>			
• 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	—
<b>Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	—
B-007	Salinità	—	—
B-008	Odore	1972	—
B-009	Torbidità	1972	—
<b>Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
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
<b>Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)</b>			
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
<b>Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)</b>			
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
<b>Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)</b>			
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.

(\*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo regolamento, presso il Comitato Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendita, Palazzo Viminale, Piazza Aldo Moro, 7 - 00187 Roma (Tel. 4991333). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

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

Codice	Parametro	Anno di pubblicazione
	<b>Indicazioni generali:</b>	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
100	<b>Caratteristiche chimico-fisiche</b>	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
200	<b>Specie metalliche:</b>	
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	<b>Specie inorganiche non metalliche:</b>	
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	<b>Composti organici:</b>	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
500	<b>Saggi biologici e microbiologici</b>	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
600	<b>Prove di tossicità:</b>	
610	Saggio di ittiotossicità	

(\*) 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.