

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

ISSN: 0392-1425

Anno 6 - N. 4

Dicembre 1986

- Determinazione del solfito nelle acque mediante cromatografia ionica (N. Grados, L. Campanella, E. Cardarelli e M. Majone)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»

- *Determination of sulphite in water by ion chromatography* (N. Grados, L. Campanella, E. Cardarelli and M. Majone)
- *«Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.*
- *«Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.*

INDICAZIONI

Il Notiziario di Informazioni Scientifico-Tecniche dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. è un periodico di carattere scientifico e tecnico, che si occupa di pubblicare i risultati delle ricerche e delle attività di studio e di sviluppo in corso nell'Istituto. Il Notiziario è destinato a tutti gli studiosi e ricercatori che operano nel campo delle acque e che sono interessati a conoscere i risultati delle ricerche e delle attività di studio e di sviluppo in corso nell'Istituto. Il Notiziario è pubblicato in italiano e in inglese. Il Notiziario è distribuito gratuitamente a tutti gli studiosi e ricercatori che sono iscritti all'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. Il Notiziario è anche distribuito gratuitamente a tutti gli studiosi e ricercatori che sono iscritti all'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. Il Notiziario è anche distribuito gratuitamente a tutti gli studiosi e ricercatori che sono iscritti all'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R.

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 IRSAI 614588
Comitato di Redazione: Luigi Campanella, Tullio La Noce, Alfredo Liberatori
Segreteria di Redazione: Mario Barboni - 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'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. Le metodologie che vengono proposte per la determinazione di inquinanti non potranno, in ogni caso, essere considerati ufficiali finché non verranno recepite nel Manuale IRSA «Metodi Analitici per le acque».

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 DEL SOLFITO NELLE ACQUE MEDIANTE CROMATOGRAFIA IONICA

N. Grados*, L. Campanella**, E. Cardarelli**, M. Majone**

* *Laboratorio di Chimica, Facoltà di Ingegneria, Università di Piura, Urb. San Eduardo s/n, Apdo 353, Piura (Perù)*** *Dipartimento di Chimica, Università «La Sapienza», P.zza A. Moro 5, 00185 Roma*

Introduzione

La determinazione del solfito nelle acque riveste particolare importanza in quanto questo anione è spesso presente, come limitatore dei processi di corrosione legati all'ossigeno disciolto nell'acqua stessa, nelle acque delle caldaie industriali per la produzione di vapore e la generazione di forza elettromotrice. Il continuo spurgo delle caldaie fa sì che vi sia una fuoriuscita di acque contenenti solfito da tale tipo di impianti, da cui la necessità di controllare che la concentrazione del solfito sia nei limiti previsti dalla legge vigente per gli scarichi industriali [1].

Tra i metodi analitici riportati in letteratura scientifica per la determinazione del solfito nelle acque, quelli maggiormente in uso risultano essere un metodo volumetrico [2], per retrotitolazione iodometrica, ed un metodo spettrofotometrico [3], per addizione di p-rosanilina. Entrambi tali metodi, che pure sono stati adottati quali metodi ufficiali d'analisi, presentano alcuni inconvenienti. Il primo metodo può fornire risultati anche in forte eccesso per la presenza di sostanze riducenti e presenta un limite di rilevabilità (2 mg/L) superiore al limite di legge. Il secondo oltre a risentire anch'esso di numerose interferenze e ad essere di complessa esecuzione, presenta il notevole inconveniente di richiedere l'uso di un reattivo estremamente tossico.

Tra gli altri metodi proposti, particolari potenzialità sembra avere l'analisi del solfito mediante cromatografia ionica [4], tecnica recente che si è dimostrata particolarmente adatta per l'analisi di anioni inorganici nelle acque. Nel presente lavoro si è approfondito lo studio sulla possibilità di utilizzare tale metodo per l'analisi del solfito nelle acque.

Stato dell'arte

La possibilità di determinare il solfito nelle acque mediante cromatografia ionica è stata esaminata da vari autori [5-12]. Il primo lavoro su questo argomento è stato pubblicato nel 1976 [5], quindi praticamente agli inizi della cromatografia ionica. La maggior parte dei lavori pubblicati [5,6,10,11,12] prende in considerazione soprattutto l'aspetto cromatografico dell'eluizione del solfito e della sua separazione da altri anioni, utilizzando sia eluenti tradizionali che non: un elenco degli eluenti utilizzati è riportato in Tab. I insieme con le eventuali interferenze riscontrate.

La principale difficoltà incontrata per la determinazione del solfito appare però legata alla sua determinazione quantitativa ed è dovuta alla facilità con cui il solfito viene ossidato dall'ossigeno disciolto nell'acqua.

Tab. 1 - Eluenti utilizzati e interferenze rilevate per la determinazione del solfito

I Autore	eluente	interferenti	rif.
Stevens	5.0 mM Na ₂ CO ₃ 4.0 mM NaOH		5
Barkley	3.0 mM NaHCO ₃ 2.4 mM Na ₂ CO ₃ 1.4 mM NaHCO ₃ 1.1 mM Na ₂ CO ₃	nitrato	6
Moses	0.75 mM Na ₂ CO ₃ 0.75 mM p-cyanophenol pH 11.4 con NaOH	nitrato nitrito	7
Lindgren	3.0 mM NaHCO ₃ 2.4 mM Na ₂ CO ₃		8
Hansen	3.5 mM Na ₂ CO ₃ 2.6 mM NaOH	nitrato bromuro	9
Dasgupta	1.0 mM KHP (ftalato)		10
Sunden	4.8 mM NaHCO ₃ 4.7 mM Na ₂ CO ₃		11
Gerritse	15.0 mM PO ₄ ³⁻ pH 4.8		12

Operando con soluzioni standard di Na₂SO₃ è stata riscontrata una proporzionalità diretta tra la diminuzione del picco del solfito e l'aumento di quello del solfato con l'invecchiamento della soluzione [6]. È stato anche proposto [5] di correggere opportunamente la quantità di solfito misurata nel campione con l'aggiunta di una frazione ossidata misurata in uno standard di riferimento ma il metodo appare di difficile applicazione per campioni reali, a causa della difficile valutazione dell'effetto matrice. L'ossidazione del solfito può venire impedita mediante aggiunta di formaldeide alla soluzione [7]. In questo caso, si ha la formazione di un composto di addizione tra formaldeide e solfito (l'idrossimetansolfonato) che risulta stabile a pH leggermente acido mentre è rapidamente idrolizzato a pH basico per dare i composti di partenza. Tale caratteristica è particolarmente utile nel caso della cromatografia ionica in quanto il campione, conservato in ambiente acido, può venire rapidamente portato a pH basico dagli eluenti normalmente usati, con conseguente rapida idrolisi del composto di addizione che libera solfito. Il composto risultante dall'addizione di formaldeide, commercializzato dalla Aldrich, è stato quindi utilizzato nella maggior parte dei lavori sull'argomento quale standard primario del solfito. In particolare si è dimostrato [8] che con eluenti a pH superiore a 10.7 non si ha nessuna differenza tra i picchi del solfito iniettato tal quale o come composto di addizione. Gli stessi autori hanno però mostrato che un eccesso di formaldeide comporta una diminuzione dell'altezza (e anche dell'area) del picco registrato e per questo hanno proposto quale sistema di conservazione del campione l'aggiunta di altri stabilizzanti (glicerolo, isopropanolo,

fruttosio) che sono efficaci solo in forti eccessi, ma non presentano l'interferenza negativa riscontrata per la formaldeide. Secondo altri autori [9], la corretta conservazione di campioni e standard non risolve completamente il problema analitico in quanto l'ossidazione del solfito può avvenire anche nel percorso dell'analisi nei tubi di collegamento e nel sistema di separazione del cromatografo ionico. L'interferenza è negativa o positiva a seconda che l'ossidazione abbia luogo prima o dopo la separazione cromatografica, in quanto in un caso diminuisce la specie solfito che verrà separata nella colonna e rilevata come tale, mentre nell'altro ad essa si sostituisce la specie solfato che viene rilevata sempre come solfito ma verso la quale il rivelatore è più sensibile. La dipendenza dell'entità dell'ossidazione da vari fattori quali concentrazione iniziale del solfito, tempo di eluizione e accumulo di metalli con effetto catalitico sull'ossidazione nella colonna comporta secondo tali autori una incertezza nella determinazione. Va però rilevato che in genere vengono utilizzate per le prove soluzioni a concentrazione piuttosto elevata (superiori a 20 mg/L) mentre gli effetti ossidativi risultano molto attenuati a concentrazioni minori. Inoltre i parametri strumentali e chimici che regolano il tempo di eluizione sono altamente riproducibili e l'interferenza dei metalli sembra essere eliminabile con le opportune procedure di lavaggio del sistema di separazione. Appare quindi ragionevole pensare che operando in condizioni di stretta similitudine tra campioni e standard si possano minimizzare tali interferenze: da questo punto di vista il metodo delle aggiunte sembra essere il più adatto per la determinazione quantitativa del solfito. Buoni risultati sono stati infatti ottenuti con questo metodo [7] ma l'eluente utilizzato dagli autori presenta l'interferenza nella separazione cromatografica di nitrati e nitriti già a rapporti in peso 1:10 rispetto al solfito.

Per eliminare l'eventuale ossidazione del solfito nel corso dell'analisi si è anche proposto di utilizzare quale eluente il biftalato di potassio [10]: tale eluente ha un pH acido per cui il composto di addizione non viene idrolizzato e viene eluito tal quale, cosicché si può misurare direttamente il picco corrispondente.

L'esame della letteratura porta quindi a concludere che nonostante la indubbia validità dell'approccio la possibilità di analisi del solfito mediante cromatografia ionica non sembra essere del tutto definita né risultano a tutt'oggi applicazioni sul campo di tale tecnica.

Nel presente lavoro si è approfondito lo studio sulla determinazione del solfito con particolare attenzione alla definizione delle condizioni cromatografiche per la miglior separazione del solfito da altri anioni interferenti e alla valutazione dell'incertezza derivante nell'analisi da fenomeni ossidativi a carico del solfito.

Parte sperimentale

Reagenti

Tutti i reagenti utilizzati erano puri per analisi.

Le soluzioni standard di solfito venivano preparate per diluizione da una soluzione concentrata (1 g/L) che a sua volta era preparata giornalmente per dissoluzione in acqua distillata del composto di addizione formaldeide-bisolfito (Aldrich 95%, 870-72-4). Ove non specificato altrimenti, le soluzioni erano lasciate al valore naturale di pH [5-6] e non venivano effettuate aggiunte di formaldeide. In caso contrario il pH era corretto mediante acido cloridrico diluito e la formaldeide veniva aggiunta in proporzioni stabilite da una soluzione al 37%. Le soluzioni contenenti altri anioni oltre il solfito venivano preparate sempre per diluizione da soluzioni madre dei singoli ioni (1 g/L), ottenute per dissoluzione dei rispettivi sali di sodio.

Le soluzioni utilizzate come eluenti erano pure preparate per dissoluzioni dei sali di sodio o di idrossido di sodio.

Apparecchiature

Il cromatografo ionico utilizzato era il modello 2000i della Dionex dotato di un rivelatore a conducibilità in serie ad un soppressore a fibra (AFS) per la soppressione della conducibilità dell'eluente. Per la separazione degli anioni venivano utilizzate precolonna e colonna della stessa ditta (rispettivamente HPIC-AG4 e HPIC-AS4).

Il segnale in uscita dal cromatografo ionico era registrato con un registratore Leeds e Northrup, modello Speedomax XL 681A.

Procedure

Per l'esecuzione delle prove per l'ottimizzazione delle condizioni cromatografiche, dopo equilibratura con l'eluente ed al flusso prescelti, venivano eseguiti e registrati i cromatogrammi relativi a soluzioni contenenti il solfito (in genere a concentrazione 10 mg/L) in presenza di altri anioni a varie concentrazioni (da rapporti in peso 1:1 a 100:1 rispetto al solfito).

Per la determinazione quantitativa, si registrava la variazione in μ Siemens al massimo del picco cromatografico e si calcolavano la sua area e la sua altezza. Si utilizzava quale eluente una soluzione di Na_2CO_3 (1.4 mM) e NaHCO_3 (1.1 mM). Le rette di taratura venivano ottenute con soluzioni a diverse concentrazioni del solo solfito, le quali venivano preparate da una soluzione madre rinnovata giornalmente ed iniettate a pochi minuti dalla preparazione. Le prove di recupero mediante il metodo delle aggiunte venivano condotte preparando all'inizio della giornata la soluzione campione (5 mg/L) e la soluzione standard con cui effettuare le aggiunte (100 mg/L). Venivano poi compiute 5 determinazioni nel corso della giornata effettuando le aggiunte su aliquote (50 mL) del campione. In una prima fase le aggiunte venivano effettuate di volta in volta immediatamente prima dell'analisi; in una seconda fase esse venivano effettuate tutte insieme all'inizio della giornata ed i campioni erano poi conservati prima dell'analisi, per almeno un'ora, a pH 3 e con l'aggiunta della soluzione di formaldeide (1 mL per 100 mg di solfito).

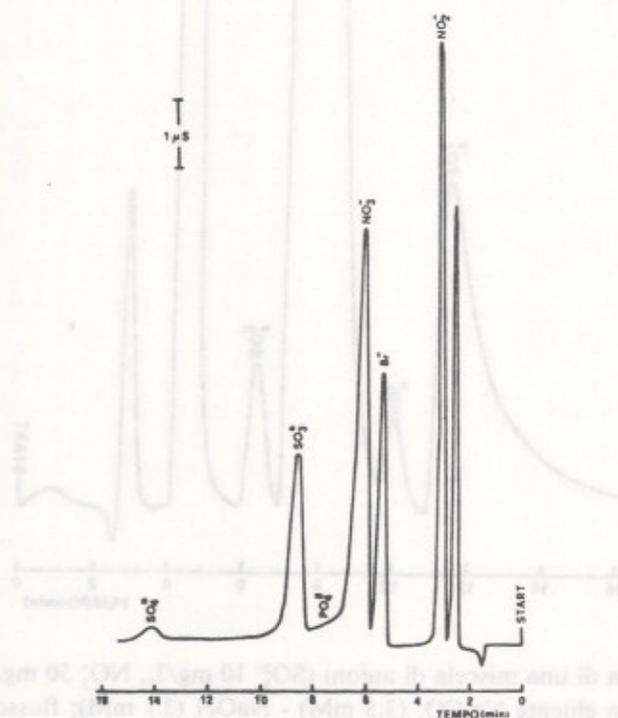
Risultati e discussione

Sulla base dell'esame della letteratura sono stati utilizzati quali eluente i sistemi $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ a diverse concentrazioni: la Tab. 2 mostra i tempi di eluizione ottenuti per miscele sintetiche di vari anioni in funzione dell'eluente utilizzato e del flusso relativo.

Dalla Tabella si può riscontrare che la miglior separazione del picco di solfito da eventuali interferenti in tempi sufficientemente brevi si ha con l'eluente composto da Na_2CO_3 (1.1 mM) e NaHCO_3 (1.4 mM) ad un flusso di 2 mL/min. In Fig. 1 è riportato un tipico esempio di cromatogramma ottenuto con tale eluente: il picco del solfito vi appare ben risolto e l'eluizione degli anioni è completa in circa 15 minuti.

Tab. 2 - Tempi di eluizione di vari anioni in funzione della soluzione eluente utilizzata e del flusso relativo

Eluente (mM)		Flusso (mL/min)	NO ₂ ⁻	Br ⁻ NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Na ₂ CO ₃ - NaHCO ₃								
2.3	2.9	2.0	2.7	4.6	5.3	3.9	3.7	7.5
1.5	1.8	2.0	3.6	6.3		7.0	6.8	13.2
		1.0		9.8		10.7	9.2	
1.1	1.4	2.0	3.1	5.2	5.9	8.4	6.1	13.8
0.7	0.9	2.0		9.2		16.4		31.1
		1.5	4.7	9.1	10.2	16.1	12.9	30.6
		1.0		13.4		25.4		33.8
Na ₂ CO ₃ - NaOH								
3.5	3.1	1.0	4.4	7.1	8.0	6.3	11.3	9.9
3.5	3.0	2.0	2.6	4.4	4.9	3.7	6.6	5.7
3.1	2.6	2.0	2.9	4.8	5.5	4.3	7.6	6.9
		1.5	3.2	5.3	6.0	4.8		7.7
		1.0	4.6	7.6	8.5	6.8		11.0
2.7	2.3	1.0	4.6	7.6	8.5	7.3		11.9

Fig. 1 - Tipico cromatogramma di una miscela di anioni (SO₄²⁻, NO₃⁻, Br⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, ciascuno alla concentrazione di 10 mg/L); miscela eluente Na₂CO₃ (1.1 mM) - NaHCO₃ (1.4 mM); flusso 2 mL/min.

Il tempo di eluizione del solfito è abbastanza riproducibile anche se soggetto alla naturale diminuzione con il procedere delle analisi legata all'invecchiamento della colonna. Al fine di verificare le possibili interferenze sono state condotte prove con concentrazioni crescenti degli altri anioni tenendo costante quella del solfito. Il picco del fosfato comincia a interferire per sovrapposizione con quello del solfito a partire da un rapporto in peso pari a 10:1 e rappresenta un rapporto pari a 100:1 mentre i picchi degli altri anioni considerati (nitrito, cloruro, ioduro, acetato e solfato) sono ancora ben separati da quello del solfito anche a questo rapporto. L'eventuale interferenza del fosfato può essere eliminata operando con un eluente diverso quale Na_2CO_3 (3.5 mM) e NaOH (3.1 mM) ad un flusso di 1 mL/min., in quanto in questo caso il fosfato viene ad essere eluito con un tempo notevolmente superiore, come è mostrato in Fig. 2. Sempre da Fig. 2 si nota che nitrato e nitrito non interferiscono fino ad un rapporto in peso pari a 5:1. L'interferenza maggiore è però rappresentata dal bromuro, il cui picco si sovrappone parzialmente a quello del solfito anche a rapporto 1:1.

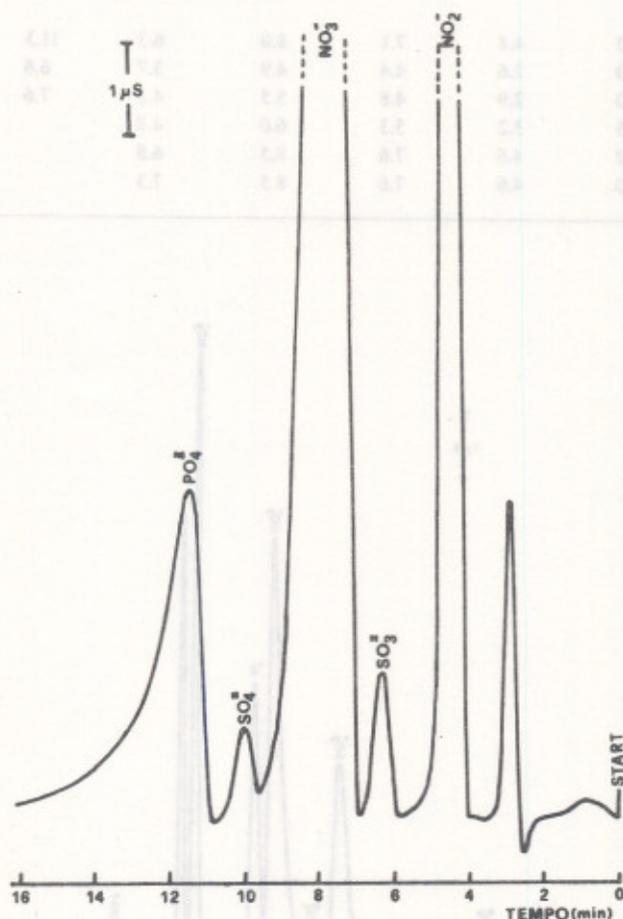


Fig. 2 - Tipico cromatogramma di una miscela di anioni (SO_3^{2-} 10 mg/L, NO_3^- 50 mg/L, NO_2^- 50 mg/L, PO_4^{3-} 50 mg/L) miscela eluente Na_2CO_3 (3.5 mM) - NaOH (3.1 mM); flusso 1.0 mL/min.

Per quanto riguarda l'aspetto quantitativo dell'analisi, si è verificata in via preliminare la stabilità di soluzioni standard di solfito ottenute dall'addotto formaldeide-solfito quale sostanza madre. Dalla Fig. 3 si può vedere che la soluzione non è stabile e che la variazione nel tempo del picco del solfito dipende dal sistema di conservazione. In tutti i casi si registra un aumento del segnale a 24 ore dalla preparazione.

La riproducibilità del segnale calcolata su standard diversi appena preparati è invece buona (maggiore del 97%) e quindi si è successivamente operato sempre con soluzioni fresche che venivano preparate ed iniettate nel corso della stessa giornata.

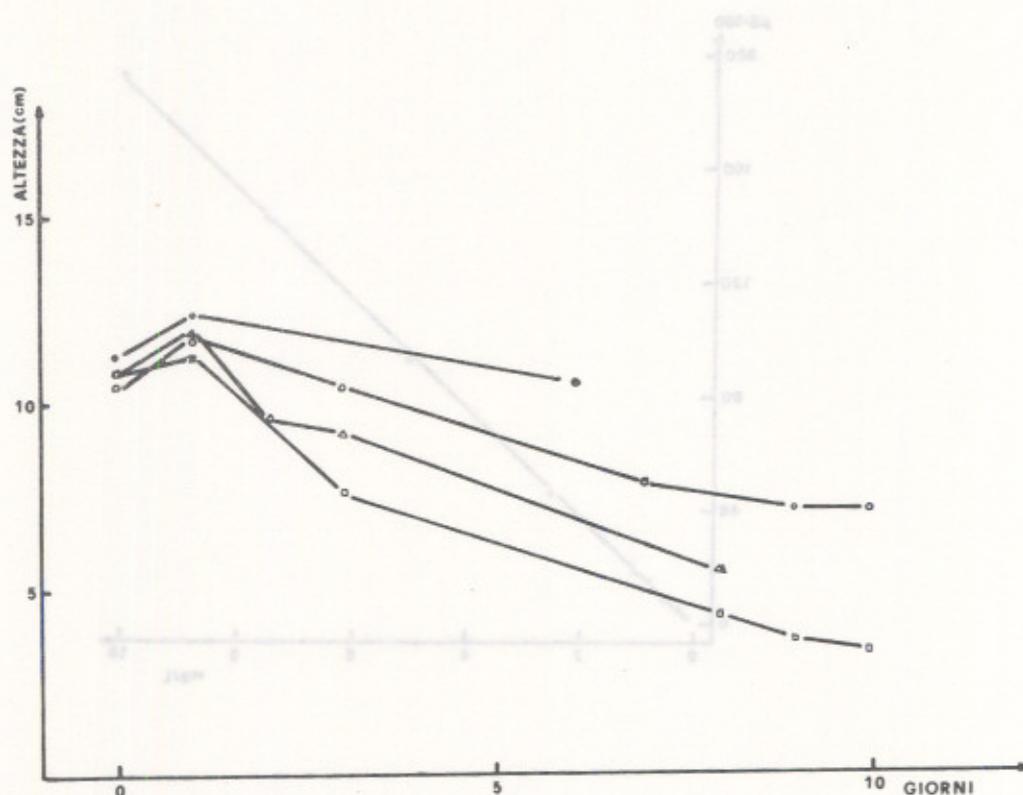


Fig. 3 - Stabilità del composto di addizione formaldeide-bisolfito in soluzione (pH 5.5): altezza del picco relativo al solfito (concentrazione iniziale 5 mg/L) in funzione del tempo e del sistema di conservazione;

Tab. 3 - Valori di pendenza, intercetta e coefficiente di correlazione di correlazione per diverse serie di misure relative

Fig. 3 - Stabilità del composto di addizione formaldeide-bisolfito in soluzione (pH 5.5): altezza del picco relativo al solfito (concentrazione iniziale 5 mg/L) in funzione del tempo e del sistema di conservazione;

- a luce e temperatura ambiente;
- a luce e temperatura ambiente dopo insufflazione di N_2 per 30 min.;
- △ al buio e temperatura ambiente dopo insufflazione di N_2 per 30 min.;
- al buio e a 4 °C.

In Fig. 4 è riportata una tipica retta di taratura ottenuta con soluzioni a diversa concentrazione: il segnale riportato è la variazione in microsiemens registrata dal rilevatore a conducibilità in corrispondenza del massimo del picco cromatografico. In Tab. 3 sono riportati pendenze, intercette e coefficienti di correlazione calcolati per 4 esperienze condotte in giorni diversi: si può vedere come i valori riscontrati per i coefficienti di correlazione siano soddisfacenti.

La riproducibilità del segnale calcolato su standard diversi preparati è invece buona (maggiore del 1%) e quindi si è successivamente operato sempre con soluzioni fresche che venivano preparate ed usate nel corso della stessa giornata.

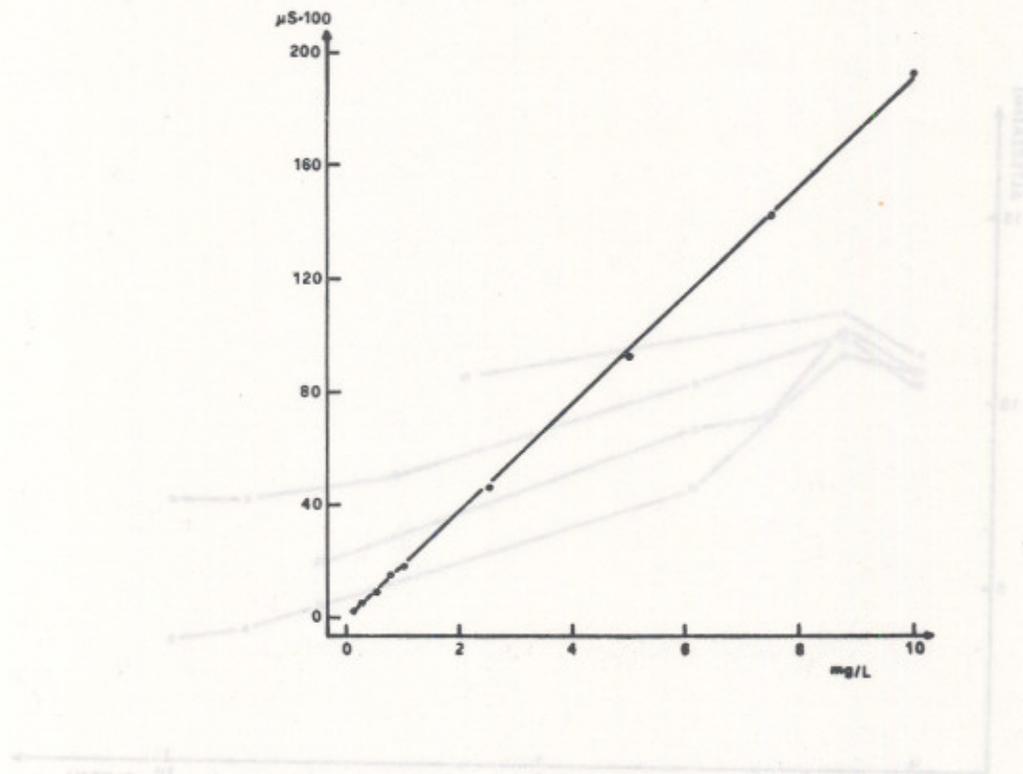


Fig. 4 - Retta di taratura del solfito: risposta in μ Siemens nell'intervallo di concentrazione 0.1 - 10 mg/L.

Tab. 3 - Valori di pendenza, intercetta e coefficiente di correlazione per diverse rette di taratura relative al solfito nell'intervallo di concentrazioni 0.1 - 10 mg/L.

	pendenza (μ S L/mg) 10	intercetta (μ S) 10	coefficiente di correlazione
prova n. 1	20.68	- 1.31	0.9997
n. 2	19.62	- 1.69	0.9998
n. 3	19.80	- 1.70	0.9996
n. 4	19.00	- 0.45 (*)	0.9998
— valore medio	19.77		

(*) Valore non considerato per il calcolo del valore medio.

Se al posto delle altezze dei picchi si utilizzano le aree corrispondenti non si rileva alcun miglioramento della linearità della risposta. In tutti gli esperimenti era rilevato accanto al picco del solfito anche un picco attribuibile al solfato, inizialmente assente dalla soluzione: non si ha però alcun miglioramento nella linearità considerando come risposta la somma delle altezze o delle aree dei picchi del solfito e del solfato, opportunamente corrette per la differente conducibilità equivalente dei due anioni. Occorre notare che i coefficienti di correlazione calcolati sui soli punti sperimentali tra 0.1 e 1 mg/L risultano meno buoni di quelli calcolati per l'intero intervallo di concentrazioni.

Le incertezze delle rette di taratura a concentrazione nulla corrispondono ad una incertezza dell'ordine di 0.1 mg/L, che può essere pertanto assunta come indicazione per il limite minimo di rivelabilità.

Su questa base si sono condotte prove di recupero del solfito con il metodo delle aggiunte da soluzioni standard a concentrazione 5 mg/L.

In una prima serie di prove si è riscontrato che la concentrazione misurata nel campione cresceva nel tempo con variazioni significative nel corso della stessa giornata. Un tale andamento è in accordo con quanto riportato in Fig. 3 ma si presentava in questo caso ancora più accentuato: la maggior rilevanza dell'ossidazione del solfito [9] in soluzioni concentrate (quale quella dello standard) rispetto ad altre più diluite (quale quella del campione in esame), potrebbe contribuire a spiegare qualitativamente un tale comportamento. Sono state quindi apportate alcune modifiche nella procedura, non investigate nel loro effetto una per una, consistenti nell'effettuare contemporaneamente tutte le aggiunte alle varie aliquote del campione da determinare e nel conservare tutti i campioni per almeno un'ora a pH 3 e con l'aggiunta di un piccolo eccesso di formaldeide, prima di cominciare l'analisi.

I risultati ottenuti in due serie di prove così condotte sono riportati in Tab. 4: i valori medi corrispondono ad un recupero del 102% con una deviazione standard relativa del 3.5 e del 3.9%.

Accuratezza e riproducibilità risultano quindi soddisfacenti.

Tab. 4 - Prove di recupero del solfito con il metodo delle aggiunte da una soluzione a concentrazione 5 mg/L.

	Prova n. 1	Prova n. 2
determinazione (mg/L) n. 1	5.03	5.20
n. 2	5.23	5.29
n. 3	4.95	4.85
n. 4	5.01	5.06
n. 5	5.44	5.27
valore medio	5.13	5.13
recupero percentuale	102.6	102.6
deviazione standard %	3.93	3.53

Conclusioni

La presenza del solfito in un'acqua può venire facilmente individuata mediante cromatografia ionica per eluizione con una miscela $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ senza interferenze rilevanti da parte di altri anioni.

La parziale sovrapposizione del picco del fosfato a rapporti in peso 10:1 rispetto al solfito può essere superata operando con un eluente diverso (miscela $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$).

Dal punto di vista quantitativo l'ossidazione del solfito durante l'analisi per cromatografia ionica non sembra introdurre nella determinazione un'incertezza apprezzabile se si opera con le opportune precauzioni.

Utilizzando come standard primario il composto di addizione formaldeide-solfito si ottengono rette di taratura caratterizzate da valori della pendenza soddisfacenti e sufficientemente riproducibili e da ottimi coefficienti di correlazione. La linearità della risposta è conservata in tutto l'intervallo di concentrazioni preso in considerazione (0.1-15 mg/L) e consente di determinare il solfito a concentrazioni inferiori a quelle previste quale limite per gli scarichi industriali. Operando con il metodo delle aggiunte accuratezza e precisione appaiono pure soddisfacenti. La determinazione può essere effettuata direttamente misurando l'altezza del picco cromatografico.

Tale metodo consente inoltre di utilizzare per la conservazione del campione nel periodo dal prelievo all'analisi il metodo rapido ed efficace della formazione di un addotto stabile con formaldeide. Un approfondimento della ricerca è in corso per verificare l'accuratezza della determinazione in campioni contenenti altri stabilizzanti proposti in letteratura [8], al fine di evitare l'incertezza derivante dall'uso di eccessiva quantità di formaldeide addizionate al campione reale. Inoltre si sta proseguendo la sperimentazione per accertare la rilevanza di un eventuale interferenza legata all'accumulo di metalli nella colonna di separazione.

Allo stato attuale l'uso della cromatografia ionica appare comunque promettente quale metodo ordinario di analisi dei solfiti nelle acque anche in relazione agli inconvenienti presentati dagli altri metodi attualmente in uso.

Ringraziamenti

Il presente lavoro si è svolto con il supporto finanziario del Ministero della Pubblica Istruzione.

Bibliografia

- [1] Legge n. 319 del 10/5/76: Gazzetta Ufficiale n. 141 del 29/5/76.
- [2] ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE (1972): Metodi Analitici per le Acque, *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11** (2).
- [3] ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE (1982): Metodi Analitici per le Acque, scheda D-015, «Solfiti», *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11**.
- [4] H. SMALL, T.S. STEVENS, W.C. BAUMAN (1975): *Anal. Chem.*, **47** (11), 1801-1809.
- [5] T.S. STEVENS, V.T. TURKELSON, W.R. ALBE (1977): *Anal. Chem.*, **49** (8), 1176-1178.
- [6] N.P. BARKLEY, G.L. CONTNER, M. MALANCHUK in J.D. MULIK e E. SAWICKI (1979): Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants (Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mi, USA), 115-128.
- [7] C.O. MOSES, D.K. NORSTROM, A.L. MILLS (1984): *Talanta*, **31** (5), 331-339.
- [8] M. LINDGREN, A. CEDERGREN, J. LINDBERG (1982): *Anal. Chim. Acta*, **141**, 279-286.

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

- [9] L.D. HANSEN, B.E. RICHTER, D.K. ROLLINS, J.D. LAMB e D.J. EATOUGH (1979): *Anal. Chem.*, **51** (6), 633-636.
- [10] P.K. DASGUPTA, K. DE CESARE, J.C. ULLREY (1980): *Anal. Chem.*, **52** (12), 1912-1922.
- [11] T. SUNDEN, M. LINDGREN, A. CEDERGREN, D.D. SLEMER (1983): *Anal. Chem.*, **55** (1), 2-4.
- [12] R.G. GERRITSE, J.A. ADENEY (1985): *J. Chromat.*, **347**, 419-428.

Sezione	Titolo	Autore	Anno
Sezione A - (Determinazione di anioni e di specie ossidabili)	A-001	Alumina	1973
	A-002	Argento	1973
	A-003	Arsenico	1973
	A-004	Bario	1973
	A-005	Borato	1973
	A-006	Bromo	1973
	A-007	Calcio	1973
	A-008	Calcio	1973
	A-009	Calcio (II)	1973
	A-010	Cromo (III)	1973
	A-011	Ferro	1973
	A-012	Clio	1973
A-013	Manganese	1973	
A-014	Manganese	1973	
A-015	Manganese	1973	
A-016	Nickel	1973	
A-017	Nitrito	1973	
A-018	Nitrito	1973	
A-019	Nitrito	1973	
A-020	Nitrito	1973	
A-021	Nitrito	1973	
A-022	Nitrito	1973	
A-023	Nitrito	1973	
A-024	Nitrito	1973	
A-025	Nitrito	1973	
Sezione B - (Determinazione di cationi e di specie riducibili)	B-001	Ammonio	1973
	B-002	Ammonio	1973
	B-003	Cadmio	1973
	B-004	Cadmio	1973
	B-005	Cadmio	1973
	B-006	Cadmio	1973
	B-007	Cadmio	1973
	B-008	Cadmio	1973
	B-009	Cadmio	1973
	B-010	Cadmio	1973
	B-011	Cadmio	1973
	B-012	Cadmio	1973

Legend

(*) I metodi analitici sono in volume unico: *Manuale sui Metodi Analitici per le Acque* - Utet, Padova, 1985.
 Altri titoli: *Manuale sui Metodi Analitici per le Acque* - Utet, Padova, 1973.
 (*) I metodi analitici sono in volume unico.

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	1986
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	1986
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	1986
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	Metodo	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
230.3	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	
310	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice	1983
400	Composti organici	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
440.1	Pesticidi clorurati	1986
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 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.