

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

Metodi analitici

per le acque

notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 11 - N. 1

Gennaio-Marzo 1991

- Determinazione dei composti organostannici in acqua di mare mediante tecniche cromatografiche (A. Caricchia, S. Chiavarini, C. Cremisini, R. Morabito).
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»

- *Determination of organotin compounds in seawater by chromatographic techniques (A. Caricchia, S. Chiavarini, C. Cremisini, R. Morabito).*
- *«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 0381-1451

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 DEI COMPOSTI ORGANOSTANNICI IN ACQUA DI MARE MEDIANTE TECNICHE GASCROMATOGRAFICHE***A. Caricchia, S. Chiavarini, C. Cremisini, R. Morabito***Dipartimento Analisi e Monitoraggio dell'Ambiente
Divisione di Chimica Ambientale - ENEA - C.R.E. Casaccia
Via Anguillarese 301 - 00060 Roma***Riassunto**

I derivati organici dello stagno, quali tributilstagno (TBT) e trifenilstagno (TPhT), insieme ai loro prodotti di degradazione costituiscono una classe di contaminanti di recente introduzione nell'ambiente. Tali composti, usati come principi attivi nelle vernici antivegetative, hanno provocato danni ambientali ed economici anche alle concentrazioni estremamente basse a cui sono presenti generalmente in acqua (ng/l). Questo lavoro presenta due metodi di determinazione dei composti organostannici in acqua a livelli di concentrazione di ppt. Il primo è basato sulla generazione di idruri con simultanea estrazione liquido-liquido e determinazione in gas-cromatografia con rivelatore fotometrico a fiamma. Il secondo è basato su estrazione liquido-liquido con diclorometano/tropolone, successiva derivatizzazione con reattivo di Grignard (pentil derivati) e determinazione in gas-cromatografia con rivelatore fotometrico a fiamma o rivelatore di massa.

Summary

Tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT) are well known contaminants recently introduced, as the active component in the antifouling paints, in the marine environment. Despite their very low concentration in sea water (ppt), these compounds caused mortality and sublethal effects, such as poor growth rates and low reproduction success, in a wide range of marine organisms. Two analytical procedures are presented in this paper for the determination of organotin compounds in water at ppt concentration levels. The first one is based on a hydride generation with simultaneous liquid-liquid extraction and GC determination with flame photometric detection. The second one is based on liquid-liquid extraction (dichloromethane/tropolone), Grignard derivatization (pentyl derivative) and GC determination with flame photometric detection (or GC/MS).

* I metodi analitici proposti in questo notiziario non sono da considerare «metodi ufficiali» ai sensi del DPR 319/76 e successive modificazioni.

Introduzione

Negli ultimi anni si è assistito ad un notevole aumento della produzione mondiale di composti organostannici che è passata dalle 5.000 tonnellate nel 1950 alle oltre 60.000 attuali.

Gli impieghi di questi composti sono numerosi e vari: i composti mono- e disostituiti sono principalmente impiegati come stabilizzanti nella produzione del PVC, mentre i composti trisostituiti sono impiegati come biocidi.

Le proprietà tossiche di questi composti variano al variare del grado di sostituzione e presentano un massimo per i composti trisostituiti.

A seguito di ciò questi composti, ed in particolare il tributilstagno (TBT) ed il trifenilstagno (TPhT), hanno sostituito, all'inizio degli anni '70, il rame come principio attivo nelle vernici antivegetative. La loro immissione nell'ambiente avviene quindi in maniera diretta per rilascio dagli scafi delle imbarcazioni e dai canali di raffreddamento dei grossi impianti industriali protetti con queste vernici.

Una volta rilasciati in acqua sia il TBT che il TPhT sono sottoposti a processi degradativi, di natura diversa, consistenti in una progressiva dealchilazione che porta alla formazione di stagno inorganico passando per i derivati disostituiti dibutilstagno (DBT) e difenilstagno (DPhT) e monosostituiti monobutilstagno (MBT) e monofenilstagno (MPhT).

Allo stesso tempo, possono essere facilmente accumulati nei sedimenti e negli organismi marini con elevati fattori di concentrazione.

La loro elevata tossicità e capacità di essere accumulati in organismi di notevole importanza economica quali mitili ed ostriche, influenzando pesantemente sulla riproduzione e sulla crescita di questi organismi, ha prodotto danni notevoli.

Le prime evidenze di questi danni sono state messe in luce nella baia di Arcachon in Francia dove è situato uno dei più grandi allevamenti di ostriche del Paese. Tra il 1975 e gli inizi degli anni '80 è stato registrato un notevole decremento nella produzione di ostriche con danni economici notevoli. Ciò è stato correlato alla contemporanea presenza nella baia di un porto civile e turistico di notevoli dimensioni ed in particolare al rilascio di TBT dalle navi transittanti.

A seguito di ciò la Francia fu il primo Paese a varare una legislazione restrittiva dell'uso di questo composto nel gennaio 1982. Tale legislazione prevede il divieto dell'uso di vernici antivegetative a base di TBT su imbarcazioni con scafi inferiori a 25 metri. A seguito del provvedimento legislativo si assistette ad una ripresa della produzione di ostriche. Negli anni '80 numerosi Paesi quali gli Stati Uniti, la Gran Bretagna, la Norvegia, il Giappone etc. hanno varato legislazioni simili a quella francese. In Italia non vi è nessuna legislazione restrittiva, se si eccettua un decreto del Ministero della Sanità del 1985 (D.M. 4 Maggio 1985 - G.U. n. 123) che proibisce l'uso di questi composti in insediamenti industriali che prelevano acqua in zone destinate alla maricoltura.

La presenza nell'ambiente dei derivati butilici e fenilici dello stagno a livelli di concentrazione estremamente bassi rende necessario il poter disporre di metodologie analitiche caratterizzate da limiti minimi di rivelabilità altrettanto bassi; inoltre, vista la notevole differenza di tossicità tra i vari composti, tali tecniche dovrebbero essere in grado di differenziare tra le varie forme dello stagno o comunque almeno in grado di discriminare tra stagno inorganico ed organico.

In questo lavoro sono presentati due metodi di determinazione dei composti organostannici in acqua a livelli di concentrazione di ppt, e quindi in grado di rispondere adeguatamente alle esigenze analitiche in campo ambientale, anche in previsione dell'emissione di normativa specifica in ambito nazionale.

Stato dell'arte

Le tecniche analitiche più largamente utilizzate generalmente impiegano una fase di preconcentrazione dei composti da analizzare mediante estrazione liquido-liquido o estrazione su fase solida e quindi la determinazione con tecniche cromatografiche (GC o HPLC) o in spettrofotometria di assorbimento atomico. Sono comunque presenti in letteratura vari altri metodi.

a) Spettrofotometria di assorbimento atomico

La determinazione di questi composti tramite spettrofotometria di assorbimento atomico viene effettuata generalmente impiegando o il fornello di grafite (1,2) o la tecnica della generazione di idruri (3-5), visti i livelli di concentrazione estremamente bassi a cui sono presenti nell'ambiente. Entrambe queste tecniche non richiedono complicati pretrattamenti del campione e sono caratterizzate da una elevata sensibilità e da un basso limite di rivelabilità nella determinazione quantitativa dello stagno, a livelli di nanogrammi o frazioni di nanogrammi con tempi di analisi molto brevi.

Inoltre, sfruttando la tecnica della generazione di idruri, è possibile procedere anche ad una separazione e quindi alla determinazione dei singoli composti organostannici.

In particolare, questa tecnica è basata sulla trasformazione di questi composti nei corrispondenti idruri volatili per reazione in ambiente acido con un opportuno riducente. Questi vengono poi trasportati da un gas inerte e raccolti in una trappola criogenica costituita da una colonna adsorbente mantenuta alla temperatura dell'azoto liquido.

Aumentando la temperatura gli idruri volatilizzano nell'ordine dei loro diversi punti di ebollizione, compresi tra 1,4 e 280°C, raggiungendo separatamente la cella di quarzo dove vengono determinati (4-8).

Negli ultimi anni hanno avuto notevole sviluppo le tecniche che utilizzano l'accoppiamento tra lo spettrofotometro per assorbimento atomico, utilizzato come rivelatore, e metodi di separazione quali la gascromatografia (5,6,9,10) e l'HPLC (11-16).

b) Gascromatografia

I composti organostannici sono generalmente presenti in acqua sotto forma di ioni idrati, quindi per poter essere determinati con sufficiente accuratezza e riproducibilità mediante gascromatografia devono subire una reazione di derivatizzazione che li trasformi in specie non ioniche e più volatili.

Le più comuni tecniche di derivatizzazione sono la generazione di idruri, già vista per l'assorbimento atomico (3-5,19-29) o l'alchilazione con reattivi di Grignard (17,30-40). Tramite questa reazione il radicale organico si lega allo stagno trasformando così i vari composti organostannici nei derivati tetrasostituiti.

I sistemi di rivelazione più comunemente applicati alla gascromatografia sono la fotometria di fiamma (17,20,22,24-26,30,32,33,37,41), il rivelatore a cattura di elettroni (23,26,42), la spettrometria di massa (9,30,31,34,36,43) oppure il già citato assorbimento atomico (5,6,9,10,32,39).

c) Cromatografia liquida

La cromatografia in fase liquida, rispetto alla gascromatografia, presenta il vantaggio di non richiedere trattamenti di derivatizzazione prima della determinazione. Attualmente, però, non dispone di rivelatori molto sensibili per i composti organostannici. Anche in questo caso si può quindi utilizzare l'assorbimento atomico come rivelatore (11-16).

Il cromatografo e lo spettrometro possono essere collegati direttamente, in modo che l'eluato della colonna venga iniettato tal quale nel fornello di grafite (16), oppure i composti eluiti possono essere trasformati in idruri gassosi prima dell'atomizzazione (3).

Altri lavori riportano l'impiego di un agente complessante, il Morin (2',3,4',5,7-pentaidrossiflavone), che si lega allo stagno formando complessi fluorescenti, permettendo così di utilizzare uno spettrofluorimetro come rivelatore con notevoli vantaggi dal punto di vista dei limiti di rivelabilità del metodo (44,45).

d) Altri metodi

Oltre alle tecniche finora citate in letteratura si trovano varie applicazioni di altri metodi. Sono riportate infatti tecniche elettroanalitiche quali la polarografia ad impulso differenziale (46), la voltammetria di stripping anodico (47), tecniche fluorimetriche (48-50) e spettrofotometriche (51-52).

Altri utili riferimenti di letteratura presentano diverse combinazioni e/o varianti delle metodiche precedentemente illustrate di estrazione/derivatizzazione/rivelazione (53-64).

PARTE SPERIMENTALE

METODO A - formazione di idruri e determinazione in GC/FPD.

Vetreteria ed accessori

- Imbuti separatori cilindrici da 1 litro;
- recipienti per concentrazione da 50 cc con fondo sfinato tarato a 0.5 e 1 ml;
- imbuti cilindrici (3x10 cm) per filtrazione su solfato di sodio.

Solventi e reattivi

- Esano-per analisi residui pesticidi
- Isoottano-per analisi residui pesticidi
- Alcool metilico-per analisi residui pesticidi
- Sodioboroidruro-per spettrometria di assorbimento atomico
- Acido cloridrico-reattivo puro per analisi
- Idrossido di sodio-reattivo puro per analisi
- Sodio solfato anidro-reattivo puro per analisi.

Apparecchiature

- Apparato per filtrazione con pompa da vuoto e filtri in acetato di cellulosa o fibra di vetro da 0.45 μm (d. = 47 mm).
- Gas cromatografo con rivelatore FPD (senza filtro ottico), colonna capillare in silice fusa da 30 m di lunghezza e 0.53 mm di diametro interno con fase legata metilsiliconica e spessore del film 1.5 μm (DB-1 J&W Scientific o equivalente).

Standards dei composti organostannici

Tripopilstagno cloruro (TPrCl)

Tributilstagno cloruro (TBT Cl)

Dibutilstagno cloruro (DBT Cl)

Trifenilstagno cloruro (TPhT Cl)

Gli standards devono avere un grado di purezza superiore al 95% (come stagno) ed eventualmente controllati per la presenza di prodotti di degradazione.

Gli standards primari vanno preparati in metanolo pesando esattamente circa 100 mg di prodotto, correggendo per la purezza dichiarata dal produttore e portando a volume in matracci tarati da 100 ml. Queste soluzioni sono stabili in frigorifero a 4°C ed al buio per almeno 3 mesi. Con successive diluizioni (1:10 ed 1:100) si preparano le soluzioni di lavoro. Queste soluzioni vanno conservate in frigorifero a 4°C ed al buio e rinnovate settimanalmente.

Campionamento

Il campionamento viene effettuato in bottiglie da 2 litri in vetro scuro. I campioni vanno immediatamente filtrati dopo il prelievo su filtri da 0,45 µm e trattati il prima possibile. In caso di necessità i campioni possono essere congelati.

Procedura analitica

a) Formazione di idruri ed estrazione simultanea

- Il campione (1 litro) viene trasferito in imbuto separatore cilindrico e si aggiungono nell'ordine:
- soluzione standard di tripopilstagno in quantità tale da raggiungere una concentrazione dell'ordine di 50 ppt (come Sn);
 - 15 ml di esano/isooctano (4:1);
 - 4 ml di una soluzione di sodioboridruro al 4% in NaOH all'1% (la soluzione va preparata giornalmente con acqua bidistillata in recipienti di polietilene e conservata non sigillata in frigorifero);
 - 2 ml di una soluzione di HCl 1M.

La soluzione risultante (pH ≈ 8) va agitata moderatamente (sviluppo di idrogeno) e lasciata indisturbata per almeno 15 minuti. Si trasferisce la fase acquosa in un secondo imbuto cilindrico dove si ripete la procedura. Le fasi organiche vengono raccolte su solfato di sodio anidro (circa 30 g) nel recipiente per concentrazione, lavando il solfato con due aliquote da 3 ml della stessa miscela estraente. La fase organica va concentrata sotto moderato flusso di azoto fino a 0,5 ml.

b) Analisi

- 2 µl vengono iniettati nel gascromatografo, utilizzando i seguenti parametri:
- flusso del gas di trasporto (elio): 9 ml/min;
 - fiamma: aria 200 ml/min, idrogeno (1) 120 ml/min, idrogeno (2) 80 ml/min (vedi commenti nel paragrafo a seguire);
 - programma di temperatura: 80°C x 1 min, 10°C/min fino a 280°C;

iniettore: "on-column", 240°C;
temperatura del detector: 240°C.

L'analisi quantitativa viene eseguita con il metodo seguente: ad un litro di acqua di mare artificiale si aggiungono 50 ng (come Sn) di TBT, DBT, TPhT e TPtT (standard interno) e si sottopone la soluzione alla procedura descritta. Dall'analisi gas cromatografica della soluzione risultante si ottengono i fattori di risposta relativa degli analiti rispetto allo standard interno, considerando le altezze di picco; tali fattori vengono utilizzati nella quantificazione degli estratti dei campioni in esame.

Commenti

La metodica non presenta particolari complicazioni nella parte di idrurazione ed estrazione del campione. Occorre solamente evitare uno sviluppo troppo violento di idrogeno che potrebbe comportare perdite e/o incompleta formazione degli idruri. L'estratto non necessita di ulteriori purificazioni, dato che l'analisi con il rivelatore fotometrico di fiamma è altamente specifica.

La parte strumentale va particolarmente curata. La fiamma del rivelatore deve essere ricca in idrogeno, per creare una atmosfera riducente e massimizzare l'emissione dai legami Sn-H (65): tale risultato si ottiene più facilmente utilizzando un rivelatore a doppia fiamma e modificando opportunamente i flussi gassosi. Date le diversità costruttive, non si possono dare indicazioni generalizzabili: l'ottimizzazione del rivelatore in termini di sensibilità, stabilità, selettività, va sperimentata direttamente sullo strumento utilizzato. L'iniezione "on-column" è raccomandata, data la reattività e conseguente relativa instabilità degli idruri metallici.

Le soluzioni risultanti dalla procedura, se conservate refrigerate ed al buio, sono stabili per almeno una settimana.

Un tipico cromatogramma viene mostrato in Fig. 1. Come si nota i picchi sono notevolmente codati: ciò non è dovuto a problemi cromatografici, ma all'emissione in fiamma di ossidi di stagno che permangono a lungo nella camera di combustione. La codatura, seppure fortemente dipendente dalla geometria del rivelatore, obbliga all'uso delle altezze di picco per la quantificazione, procedura comunque consigliabile con il rivelatore FPD.

Questo metodo permette di determinare agevolmente TBT, DBT e TphT, mentre per monobutilstagno (MBT), mono- e difenilstagno (MPhT e DPhT) i recuperi sono estremamente bassi sia per la notevole volatilità degli idruri (MBT) che per una scarsa reattività alla idrurazione (MPhT e DPhT).

Le curve di calibrazione sono lineari (per l'altezza del picco) nell'intervallo tra 8 pg e 1 ng (come Sn) iniettati, corrispondenti, nelle condizioni di analisi sopra descritte, ad una concentrazione nel campione nell'intervallo 2-250 ng/l. La deviazione standard per il metodo è stata calcolata su acqua di mare artificiale con aggiunte note degli analiti: al livello di 20 ng/l è di 6.4% per il TBT e 7.5% per il DBT, mentre al livello di 200 ng/l è di 3.7% per il TBT e 4.5% per il DBT. Per il TPhT le deviazioni sono più elevate (18% a 20 ng/l), probabilmente per la minore polarità della molecola, che la rende meno disponibile alla riduzione in fase acquosa. Questo si evidenzia particolarmente in campioni con un alto contenuto di sostanza organica (es.: acque contenenti idrocarburi, olii minerali, sostanze umiche ecc.), dove si possono verificare recuperi molto bassi.

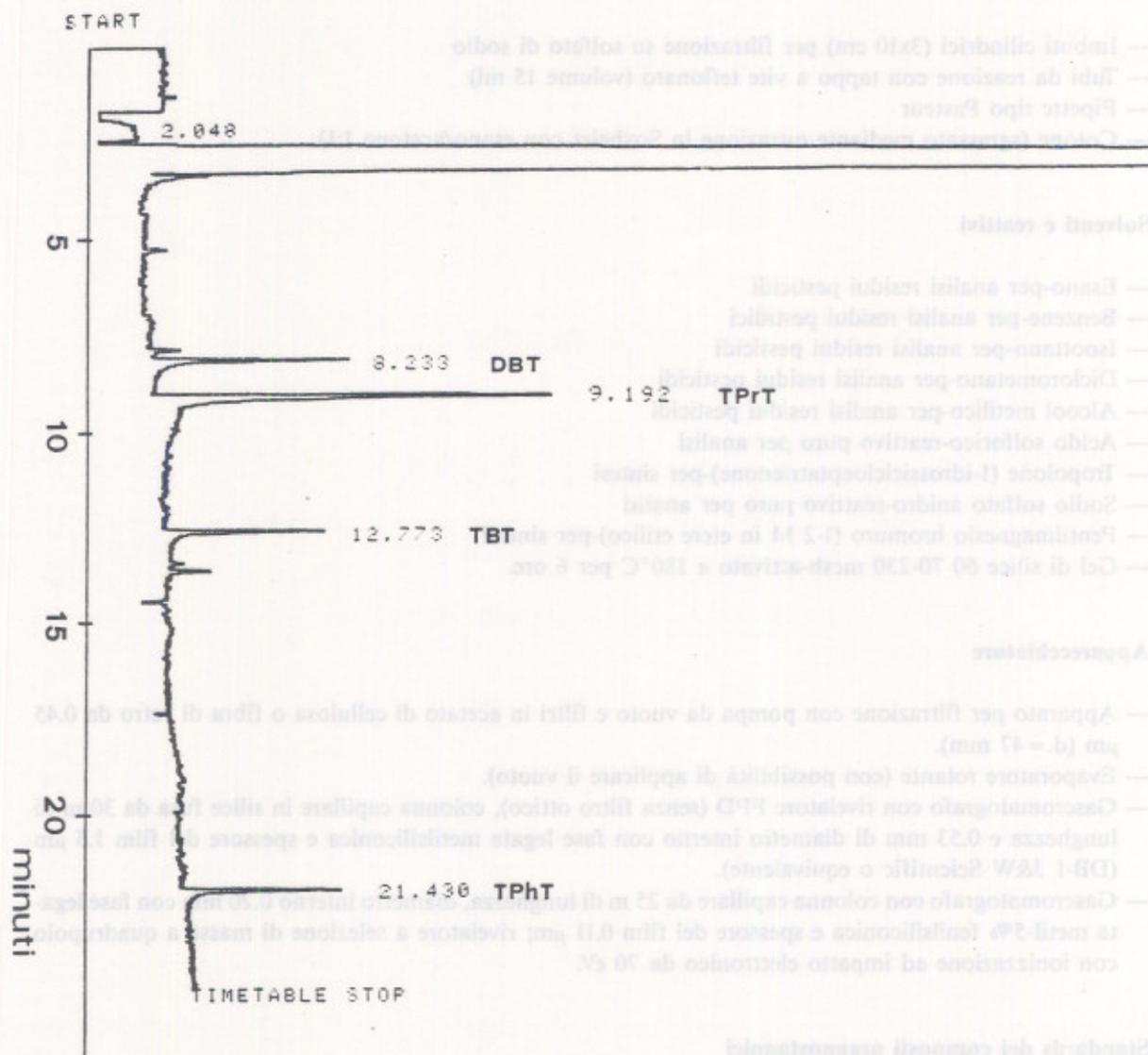


Fig. 1 - Cromatogramma tipico ottenuto con il metodo di formazione degli idruri ed analisi GC/FPD. Campione di acqua di mare di un'area portuale (La Spezia[17,20]). Le quantità iniettate in colonna (come Sn) corrispondono rispettivamente a: 40 pg DBT, 80 pg TPrT, 28 pg TBT, 40 pg TPhT

METODO B - formazione dei pentil derivati e determinazione in GC/FPD o GC/MS

Vetreria ed accessori

- Imbuti separatori da 1 litro
- Recipienti per concentrazione da 100 cc con fondo sfinato tarato a 0.5 ed 1 ml

- Imbuti cilindrici (3x10 cm) per filtrazione su solfato di sodio
- Tubi da reazione con tappo a vite teflonato (volume 15 ml)
- Pipette tipo Pasteur
- Cotone (sgrassato mediante estrazione in Soxhlet con esano/acetone 1:1).

Solventi e reattivi

- Esano-per analisi residui pesticidi
- Benzene-per analisi residui pesticidi
- Isoottano-per analisi residui pesticidi
- Diclorometano-per analisi residui pesticidi
- Alcool metilico-per analisi residui pesticidi
- Acido solforico-reattivo puro per analisi
- Tropolone (1-idrossicicloheptatrienone)-per sintesi
- Sodio solfato anidro-reattivo puro per analisi
- Pentilmagnesio bromuro (1-2 M in etere etilico)-per sintesi
- Gel di silice 60 70-230 mesh-attivato a 180°C per 6 ore.

Apparecchiature

- Apparato per filtrazione con pompa da vuoto e filtri in acetato di cellulosa o fibra di vetro da 0.45 μm (d. = 47 mm).
- Evaporatore rotante (con possibilità di applicare il vuoto).
- Gascromatografo con rivelatore FPD (senza filtro ottico), colonna capillare in silice fusa da 30 m di lunghezza e 0.53 mm di diametro interno con fase legata metilsiliconica e spessore del film 1.5 μm (DB-1 J&W Scientific o equivalente).
- Gascromatografo con colonna capillare da 25 m di lunghezza, diametro interno 0.20 mm con fase legata metil-5% fenilsiliconica e spessore del film 0.11 μm ; rivelatore a selezione di massa a quadrupolo con ionizzazione ad impatto elettronico da 70 eV.

Standards dei composti organostannici

- Tripilostagno cloruro
- Tributilstagno cloruro
- Dibutilstagno cloruro
- Monobutilstagno cloruro
- Trifenilstagno cloruro
- Difenilstagno cloruro
- Monofenilstagno cloruro.

Per la preparazione degli standard si può fare riferimento al metodo A.

Campionamento

Vedi metodo A.

Procedura analitica

a) Estrazione

Un litro di acqua filtrata viene posto in imbuto separatore ed il pH aggiustato a ≈ 2 con acido solforico. Si aggiunge la soluzione standard di tripropilstagno cloruro fino a raggiungere una concentrazione di circa 50 ppt (come Sn).

Si aggiungono 50 ml di una soluzione allo 0.3% di tropolone in diclorometano e si agita vigorosamente per almeno 3 minuti. Si raccoglie la fase organica filtrando su solfato di sodio. Si ripete la procedura con una seconda aliquota di 30 ml. Si lava infine il letto di solfato di sodio con due porzioni di 5 ml di diclorometano.

L'estratto viene concentrato, in evaporatore rotante a 40°C sotto vuoto moderato, fino a circa 5 ml e trasferito in un tubo da reazione lavando con 2 ml di isoottano. Si concentra ulteriormente la soluzione sotto flusso moderato di azoto fino ad un volume inferiore ad 1 ml.

b) Derivatizzazione

Si aggiunge 1 ml di pentilmagnesio bromuro in etere etilico, si chiude il tubo con il tappo teflonato e si lascia procedere la reazione per 15 minuti, agitando saltuariamente.

Si elimina l'eccesso di reattivo di Grignard aggiungendo cautamente alcune gocce di acqua distillata e successivamente 10 ml di acido solforico 1 M. La fase organica viene trasferita insieme ai lavaggi (due aliquote da 1 ml di esano) della fase acquosa in una provetta e concentrata a circa 0.5 ml (assicurarsi della completa evaporazione dell'etere etilico).

c) Purificazione

Si prepara una colonnina di purificazione utilizzando una pipetta tipo Pasteur chiusa con la minima quantità di cotone sgrassato e riempita con 1 g di gel di silice ed in testa uno strato da 1 cm di solfato di sodio. L'estratto viene trasferito in testa alla colonna ed eluito con una miscela esano:benzene (1:1), raccogliendo 2 ml di eluato ed eventualmente concentrando a volumi minori.

d) Analisi

1) GC/FPD

Si iniettano 2 μ l nel gascromatografo, con i parametri illustrati per il Metodo A.

L'analisi quantitativa viene eseguita con il metodo dello standard interno, utilizzando soluzioni di calibrazione ottenute derivatizzando opportune miscele di standards dei composti organostannici.

2) GC/MS

Si inietta nel gascromatografo 1 μ l, utilizzando i seguenti parametri:

gas di trasporto (elio): 65 kPa di pressione di testa;

programma di temperatura: 80°C x 1 min, 10°C/min fino a 280°C;

iniettore: splitless 1 min, 240°C;

temperatura "transfer line": 280°C;

programma acquisizione SIM (selected ions monitoring):

Composto	Start time	m/z	Dwell time (ms)
TPtT	10	277,275,273	100
TBT	12.5	305,303,301	100
DBT	14	319,317,305	100
MBT	15	319,317,315	100
Sn(IV)	15.7	333,331,329	100
MPhT	17	339,337,335	100
DPhT	19	345,343,341	100
TPhT	20.5	351,349,347	100

L'analisi quantitativa viene eseguita con il metodo dello standard interno, impiegando soluzioni di calibrazione ottenute derivatizzando opportune miscele di standards dei composti organostannici e utilizzando le aree di picco corrispondenti ai valori di m/z di massima intensità relativa. L'identificazione dei picchi è basata sul confronto dei tempi di ritenzione e dei rapporti isotopici di massa. I fattori di risposta vengono controllati iniettando ad intervalli regolari (una iniezione ogni 3 campioni), miscele standard derivatizzate per tenere conto delle condizioni di "tuning" del sistema di massa.

Commenti

I commenti fatti alle particolarità strumentali del sistema GC/FPD, relativamente al Metodo A, valgono anche in questo caso, ma il sistema di iniezione è meno critico poiché i derivati dello stagno sono in questo caso completamente alchilati e quindi senza particolari problemi di stabilità o reattività. Le soluzioni si conservano inalterate, refrigerate ed al buio, per almeno sei mesi.

Per la determinazione in GC/FPD le curve di calibrazione sono lineari (per l'altezza del picco) nell'intervallo tra 8 pg e 1 ng (come Sn) iniettati (per TBT), corrispondenti nelle condizioni di analisi sopra descritte (volume finale dell'estratto 0.5 ml, volume iniettato 2 µl) ad una concentrazione nel campione nell'intervallo 2-250 ng/l. La deviazione standard relativa a iniezioni multiple è del 3% (10 repliche).

Un tipico cromatogramma è mostrato in Fig. 2.

Per la determinazione in GC/MS, l'intervallo di linearità va da 8 pg a 2 ng iniettati (per TBT), corrispondenti nelle condizioni di analisi (volume finale dell'estratto 0.5 ml, volume iniettato 1 µl) ad una concentrazione nel campione nell'intervallo 4-1000 ng/l. La deviazione standard relativa a iniezioni multiple è del 5% (10 repliche).

Un tipico cromatogramma è mostrato in Fig. 3.

La deviazione standard per il metodo è stata calcolata su acqua di mare artificiale con aggiunte note degli analiti: al livello di 20 ng/l è di 5.6% per il TBT, 6.2% per il DBT, 8.1% per il MBT, 10.7% per il TPhT, 8.6% per il DPhT e 13.4% per il MPhT mentre al livello di 200 ng/l è di 4.2% per il TBT, 4.2% per il DBT, 10.1% per il MBT, 8.7% per il TPhT, 7.9% per il DPhT e 13.0% per il MPhT (i dati sono riferiti a 15 repliche, determinate con GC/FPD).

Con questa metodica si possono incontrare problemi di bianco dovuti a contaminazione di TBT del reattivo di Grignard: alcune fonti commerciali hanno un tenore di ≈ 5 ng/ml e quindi è necessario valutare accuratamente il bianco reagenti quando si analizzano campioni con concentrazioni nell'intorno del li-

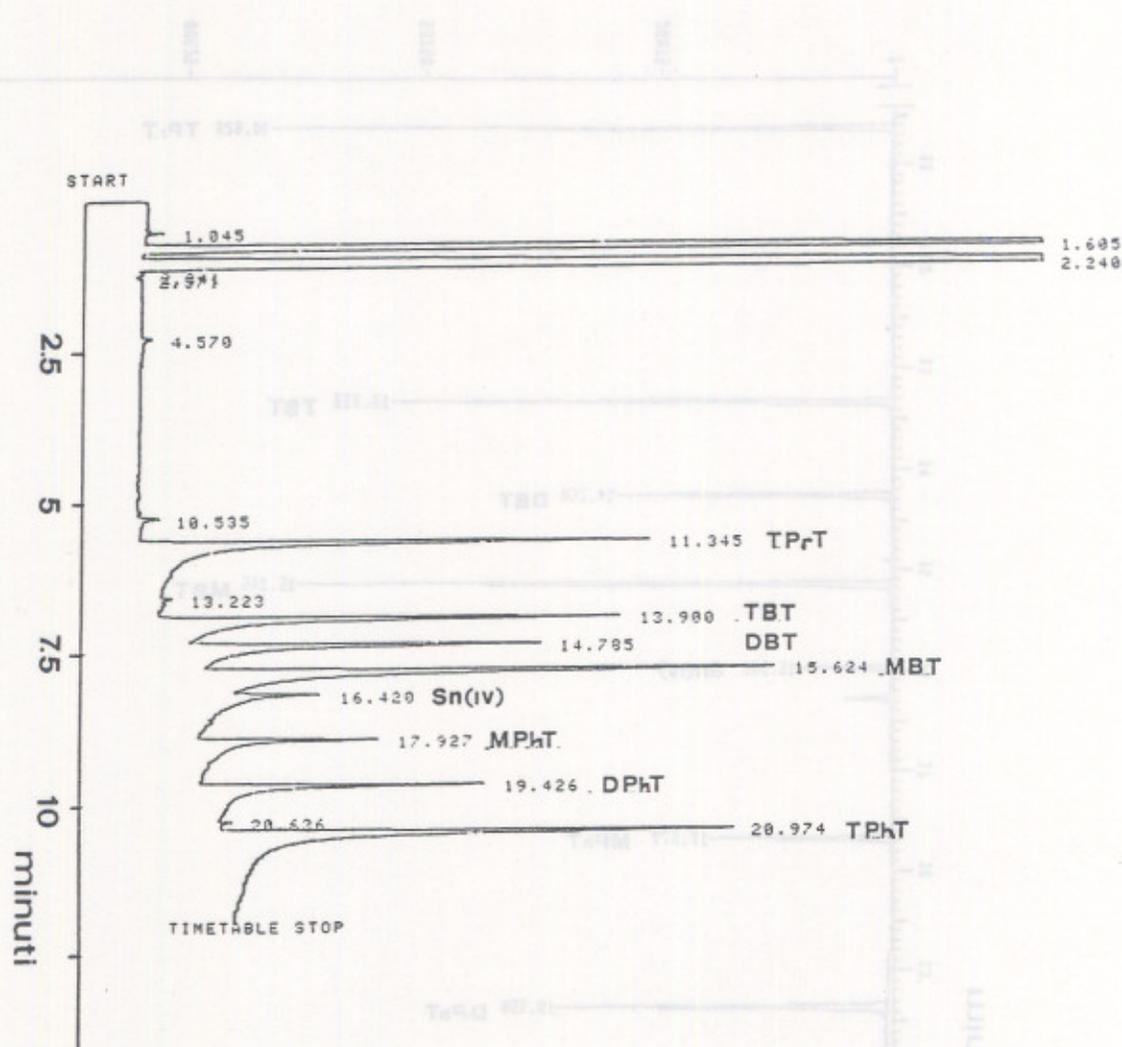


Fig. 2 - Cromatogramma di una miscela standard dei composti organostannici pentilati, analizzata in GC/FPD. Quantità iniettate in colonna (come Sn): 400 pg TP_rT, 400 pg MBT, 240 pg DBT, 340 pg TBT, 230 pg MPhT, 220 pg DPhT, 240 pg TP_hT

mite di determinazione. Utilizzando infatti, come descritto nella metodica, 1 ml di reattivo di Grignard, questo corrisponderebbe all'introduzione nel campione di 5 ng di TBT. L'alternativa alle fonti commerciali è quella della sintesi in laboratorio del reattivo.

Contaminazioni da DBT o da diottilstagno (che interferisce positivamente col TP_hT nell'analisi GC/FPD) possono derivare da materiali di laboratorio in PVC. Diversi acidi commerciali (cloridrico ed acetico), spesso usati in letteratura nelle metodiche analitiche, contengono quantità non trascurabili di MBT, da cui la scelta di usare acido solforico per l'acidificazione dei campioni.

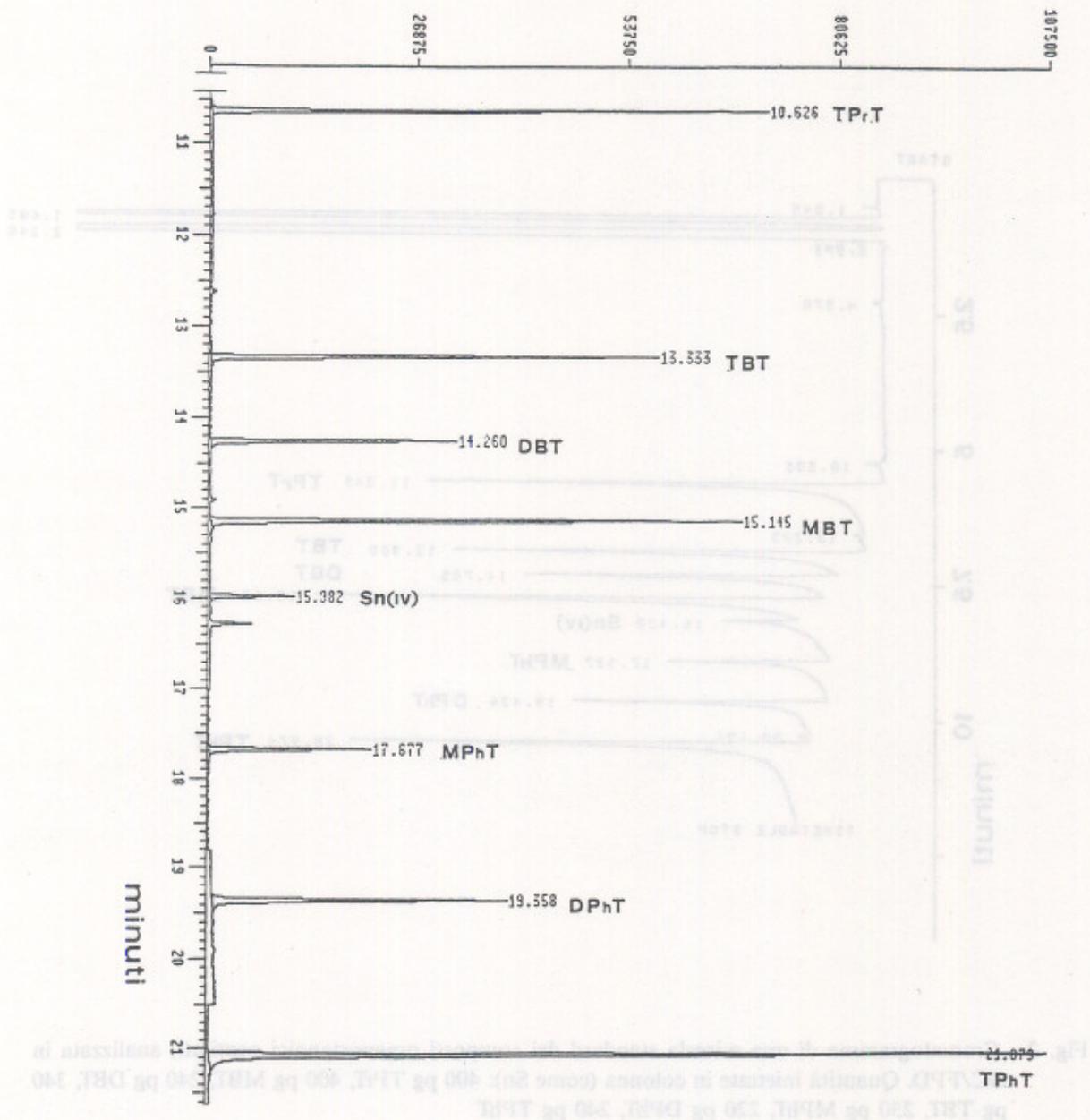


Fig. 3 - Cromatogramma di una miscela standard dei composti organostannici pentilati, analizzata in GC/MS. Quantità iniettate in colonna (come Sn): 200 pg TPfT, 200 pg MBT, 120 pg DBT, 170 pg TBT, 115 pg MPhT, 110 pg DPhT, 120 pg TPfT

Conclusioni

In Tab. 1 sono riassunti, per ogni singolo composto, il limite minimo di rivelabilità e la deviazione standard delle due metodiche proposte.

Tab. 1 - Limite minimo di rivelabilità e deviazione standard ottenuti con le metodiche proposte

Composto	Idruri		Pentilderivati	
	L.R. (ppt)	D.S. (%)	L.R. (ppt)	D.S. (%)
TBT	2	6.4	2	5.6
DBT	2	7.5	2	6.2
MBT	*		2	8.1
TPhT	2	18.0	2	10.7
DPhT	*		2	8.6
MPhT	*		2	13.4

— volume campione: 1 litro;

— volume finale estratto: 0.5 ml;

— volume iniettato: 2 μ l;

— rivelatore: FPD;

— deviazioni standard calcolate in acqua di mare sintetica alla quale sono stati aggiunti 20 ng/l per ogni composto (su 15 repliche).

* non quantificabili.

I due metodi presentati consentono la determinazione dei composti organostannici ai livelli estremamente bassi riscontrabili nell'ambiente (ppt). Entrambi sono caratterizzati da buona riproducibilità, sensibilità e accuratezza. Se il problema analitico riguarda la determinazione nel campione dei composti più frequentemente usati come principi attivi (TBT, DBT e TPhT), entrambi i metodi sono adeguati e la scelta verrà determinata dalla dotazione effettivamente disponibile in laboratorio. Se d'altronde, specie per studi di carattere ambientale, lo scopo è quello di determinare la distribuzione di tali composti e dei loro prodotti di degradazione, solo la metodica fondata sulla derivatizzazione con reattivo di Grignard risponde completamente alle esigenze analitiche. La determinazione finale con rivelatore a selezione di massa fornisce inoltre una più sicura identificazione degli analiti, a livelli di sensibilità comparabili con quelli ottenibili con il rivelatore a fotometria di fiamma.

Bibliografia

- 1) PARKS E.J., BLAIR W.R. e BRINCKMANN F.E. (1985), GFAAS determination of ultratrace quantities of organotin in sea water by using enhancement methods, *Talanta*, 32, 633-639.
- 2) VICKREY T.M. e HARRISON G.V. (1981), Treated graphite surfaces for determination of tin by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 53, 1573-1576.
- 3) BURNS D.T., GLOCKLING F. e HARRIOTT M. (1981), Investigation of the determination of tin tetraalkyls and alkyltin chlorides by atomic-absorption spectrometry after separation by gas-liquid or high-performance liquid-liquid chromatography, *Analyst*, 106, 921-930.
- 4) RANDALL L., DONARD O. e WEBER J.H. (1986), Speciation of n-butyltin compounds by atomic absorption spectrometry with an electrothermal quartz furnace after hydride generation, *Anal. Chim. Acta*, 184, 197-203.

- 5) DONARD O., RAPSOMANIKIS S. e WEBER J.H. (1986), Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry using electrothermal quartz furnace after hydride generation, *Anal. Chem.*, 58, 772-777.
- 6) HARRISON R.M. e RAPSOMANIKIS S. (1988), Analysis of butyltin compounds in oyster tissues from a U.K. coastal site, In: *Heavy metals in the hydrological cycle*, 419-424.
- 7) GILMOUR C.C., TUTTLE J.H. e MEANS J.C. (1986), Determination of picogram quantities of methyltins in sediment, *Anal. Chem.*, 58, 1848-1852.
- 8) HODGE V.F., SEIDEL S.L. e GOLDBERG E.D. (1979), Determination of tin (IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro algae by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 51, 1256-1259.
- 9) MÜLLER M.D. (1987) Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection, *Anal. Chem.*, 59, 617-623.
- 10) PARRIS G.E., BLAIR W.R. e BRINCKMAN F.E. (1977), Chemical and physical considerations in the use of atomic absorption detectors coupled with a gas chromatograph for determination of trace organometallic gases, *Anal. Chem.*, 49, 378-386.
- 11) BRINCKMAN F.E., BLAIR W.R., JEWETT K.L. e IVERSON W.P. (1977), Application of a liquid chromatograph coupled with a flameless atomic absorption detector for speciation of trace organometallic compounds, *J. Chrom. Sci.*, 15, 493-503.
- 12) VICKREY T.M., HOWELL H.E., HARRISON G.V. e RAMELOW G.J. (1980), Post column digestion methods for liquid chromatography-graphite furnace atomic absorption speciation on organolead and organotin compounds, *Anal. Chem.*, 52, 1743-1746.
- 13) LATTARD C. e ROCCA J.L. (1983), Analyse des composés triorganostanniques par chromatographie en phase liquide, *Analisis*, 11, 457-462.
- 14) PINEL R., BENABDALLAH M.Z., ASTRUC A., POTIN-GAUTIER M. e ASTRUC M. (1984), Détection spécifique automatisée en phase liquide par absorption atomique électrothermique, *Analisis*, 12, 344-349.
- 15) PARKS E.J., BRINCKMAN F.E. e BLAIR W.R. (1979), Application of a graphite furnace atomic absorption detector automatically coupled to a high-performance liquid chromatograph for speciation of metal-containing macromolecules, *J. Chrom.*, 185, 563-572.
- 16) JEWETT K.L. e BRINCKMAN F.E. (1981), Speciation of trace di- and triorganotins in water by ion-exchange HPLC-GFAA, *J. Chrom. Sci.*, 19, 583-593.
- 17) CHIAVARINI S., CREMISINI C. e MORABITO R. (1990), Distribution and fate of TBT and its degradation products in the La Spezia gulf, In: *Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA Consultation meeting on the accumulation and transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in the marine environment*, Lerici, 24-28 settembre 1990, in stampa.
- 18) ZUOLIAN C. e JENSEN A. (1989), Accumulation of organic and inorganic tin in blue mussel, *Mytilus edulis*, under natural conditions, *Mar. Pollut. Bull.*, 20, 281-286.
- 19) SODERQUIST C.J. e CROSBY D.G. (1978), Determination of triphenyltin hydroxide and its degradation products in water, *Anal. Chem.*, 50, 1435-1439.
- 20) CHIAVARINI S., CREMISINI C., FERRI T., MORABITO R. e PERINI A. (1991), Monitoring of organotins in La Spezia gulf. I. Analytical methods and preliminary results (Summer 1989), *Sci. Tot. Env.*, 101, 217-227.
- 21) MAGUIRE R.J., TKACZ R.J., CHAU Y.K., BENGART G.A. e WONG P.T. (1986), Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada, *Chemosphere*, 15, 253-274.
- 22) BRYAN G.W., GIBBS P.E., HUMMERSTONE L.G. e BURT G.R. (1986), Copper, zinc, and organotin as long-term factors governing the distribution of organisms in the Fal estuary in Southwest England, *Estuaries*, 10, 208-219.

- 23) TSUDA T., NAKANISHI H., AOKI S. e TAKEBAYASHI J. (1987), Determination of butyltin and phenyltin compounds in biological and sediment samples by electron-capture gas chromatography, *J. Chrom.*, 387, 361-370.
- 24) MATTHIAS C.L., BELLAMA J.M., OLSON G.J. e BRINCKMAN F.E. (1989), Determination of di- and tributyltin in sediment and microbial biofilms using acidified methanol extraction, sodium borohydride derivatization and gas chromatography with flame photometric detection, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 35, 61-68.
- 25) MATTHIAS C.L. e BELLAMA J.M. (1986), Comprehensive method for determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 609-615.
- 26) HATTORI Y., KOBAYASHI A., TAKEMOTO S., TAKAMI K., KUGE Y., SUGIMACE A. e NAKAMOTO M. (1984), Determination of trialkyltin, dialkyltin, and triphenyltin compounds in environmental water and sediments, *J. Chrom.*, 315, 341-349.
- 27) VALKIRS A.O., SELIGMAN P.F., STANG P.M., HOMER V., LIEBERMAN S.H., VAFA G. e DOOLEY C.A. (1986), Measurements of butyltin compounds in San Diego Bay, *Mar. Pollut. Bull.*, 17, 319-324.
- 28) VALKIRS A.O., SELIGMAN P.F., OLSON G.J., BRINCKMAN F.E., MATTHIAS C.L. e BELLAMA J.M. (1987), Di- and tributyltin species in marine and estuarine waters: interlaboratory comparison of two ultratrace analytical methods employing hydride generation and atomic absorption or flame photometric detection, *Analyst*, 112, 17-21.
- 29) HALL L.W., LENKEVICH M.J., HALL W.S., PINKNEY A.E. e BUSHONG S.J. (1987), Evaluation of butyltin compounds in Maryland waters of Chesapeake Bay, *Mar. Pollut. Bull.*, 18, 78-83.
- 30) WADE T.L., GARCIA-ROMERO B. e BROOKS J.M. (1988), Tributyltin contamination in bivalves from United States coastal estuaries, *Env. Sci. Technol.*, 22, 1488-1493.
- 31) MEINEMA H.A., BURGER-WIERSMA T., VERSLUIS-DE HAAN G. e GEVERS E.C. (1978), Determination of trace amounts of butyltin compounds in aqueous systems by gas chromatography/mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 288-293.
- 32) SHORT J.W. e TROWER F.P. (1986), Accumulation of butyltins in muscle tissue of chinook salmon reared in sea pens treated with tri-n-butyltin, *Mar. Pollut. Bull.*, 17, 542-545.
- 33) TSUDA T., NAKANISHI H., MORITA T. e TAKEBAYASHI J. (1986), Simultaneous gas chromatographic determination of dibutyltin and tributyltin compounds in biological and sediment samples, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 69, 981-984.
- 34) SULLIVAN J.J., TORKELSON J.D., WEKELL M.M., HOLLINGWORTH T.A., SAXTON W.L., MILLER G.A., PANARO K.W. e UHLER A.D. (1988), Determination of tri-n-butyltin and di-n-butyltin in fish as hydride derivatives by reaction gas chromatography, *Anal. Chem.*, 60, 626-700.
- 35) SHORT J.W. (1987), Measuring tri-n-butyltin in salmon by atomic absorption: analysis with or without gas chromatography, *Bull. Environ. Contam. Toxic.*, 39, 412-416.
- 36) STEWART T.E. e CANNIZZARO R.D. (1980), Analysis of organotin pesticide residues by gas chromatography/mass spectrometry, *Pest. Anal. Method.*, 367-388.
- 37) MAGUIRE R.J. e HUNEALD H. (1981), Determination of butyltin species in water by gas chromatography with flame photometric detection, *J. Chrom.*, 209, 458-462.
- 38) MÜLLER M.D. (1984), Tributyltin detection at trace levels in water and sediments using GC with flame-photometric detection and GC-MS, *Fr. Z. Anal. Chem.*, 317, 32-36.
- 39) CHAU Y.K., WONG P.T.S. e BENGERT G.A. (1982), Determination of methyltin species in water by gas chromatography/atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chem.*, 54, 246-249.
- 40) UNGER M.A., MACINTYRE W.G., GREAVES J. e HUGGETT R.J. (1986), GC determination of butyltins in natural waters by flame photometric detection of hexyl derivatives with mass spectrometric confirmation, *Chemosphere*, 15, 461-470.

- 41) JACKSON J.A., BLAIR W.R., BRINCKMAN F.E. e IVERSON W.P. (1982), Gas chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector, *Env. Sci. Technol.*, 16, 110-119.
- 42) ARAKAWA Y., WADA O., YU T.H. e IWAI H. (1981), Simultaneous determination of trialkyltin homologues in biological materials, *J. Chrom.*, 216, 209-217.
- 43) DOOLEY C.A. (1986), Gas chromatography and mass spectrometry of alkyltin compounds, NOSC Technical Report 1090.
- 44) LANGSETH W. (1984), Determination of diphenyltin and dialkyltin homologues by HPLC with morin in the eluent, *Talanta*, 31, 975-978.
- 45) EBDON L. e ALONSO J.I.G. (1987), Determination of tributyltin ions in estuarine waters by high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection using morin in a micellar solution, *Analyst*, 112, 1551-1554.
- 46) HASEBE K., YAMAMOTO Y. e KAMBARA T. (1982), Differential pulse polarographic determination of organotin compounds coated on fish nets, *Fr. Z. Anal. Chem.*, 310, 234-238.
- 47) KENIS P. e ZIRINO A. (1983), Quantitative measurement of tributyltin in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, 149, 157-166.
- 48) BLUNDEN S.J. e CHAPMAN A.H. (1978), Fluorimetric determination of triphenyltin compounds in water, *Analyst*, 103, 1266-1269.
- 49) ARAKAWA Y., WADA O. e MANABE M. (1983), Extraction and fluorimetric determination of organotin compounds with morin, *Anal. Chem.*, 55, 1901-1904.
- 50) VERNON F. (1974), The fluorimetric determination of triphenyltin compounds, *Anal. Chim. Acta*, 71, 192-195.
- 51) SHERMAN L.R. e CARLSON T.L. (1980), A modified phenylfluorone method for determining organotin compounds in the ppb and sub-ppb range, *J. Anal. Toxicol.*, 4, 31-33.
- 52) OMAR M. e BOWER H.J.M. (1982), Preconcentration of environmental tin and its determination using catechol violet, *Analyst*, 107, 654-658.
- 53) WHANG C.W. e YANG L.L. (1988), Determination of triorganotin compounds by liquid chromatography with indirect photometric detection, *Analyst*, 113, 1393-1395.
- 54) APTE S.C. e GARDNER M.J. (1988), Determination of organotins in natural waters by toluene extraction and graphite furnace AAS, *Talanta*, 35, 539-544.
- 55) BURNS D.T., HARRIOTT M. e GLOCKLING F. (1987), The extraction, determination and speciation of tributyltin in seawater, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 327, 701-703.
- 56) WEBER J.H., HAN J.S. e FRANCOIS R. (1988), Speciation of methyl- and butyltin compounds in compartments of the Great Bay estuary, In: *Heavy metals in the hydrological cycle*, 395-400.
- 57) DOOLEY C.A. (1986), Butyltin compounds in tissues, NOSC Technical Report 1089.
- 58) ASHBY J.R. e CRAIG P.J. (1989), New method for the production of volatile organometallic species for analysis from the environment; some butyl tin levels in U.K. sediments, *Sci. Tot. Env.*, 78, 219-232.
- 59) FRANCOIS R. e WEBER J.H. (1988), Speciation of methyltin and butyltin compounds in Eelgrass (*Zostera marina* L.) leaf tissue from the Great Bay estuary (NH), *Mar. Chem.*, 25, 279-289.
- 60) HAN J.S. e WEBER J.H. (1988), Speciation of methyl- and butyltin compounds and inorganic tin in oysters by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 60, 316-319.
- 61) EVANS O., JACOBS B.J. e COHEN A.L. (1991), Liquid-solid extraction of tributyltin from marine samples, *Analyst*, 116, 15-19.
- 62) JUNK G.A. e RICHARD J.J. (1986), Tributyltin chloride in water: solid phase extraction, capillary GC separation and EC detection, In: *Proceedings of the Oceans Organotin Symposium*, Washington D.C., 23-25 settembre 1986, 1160-1164.
- 63) JUNK G.A. e RICHARD J.J. (1987), Solid phase extraction, GC separation and EC detection of tributyltin chloride, *Chemosphere*, 16, 61-68.

- 64) EVANS O., JACOBS B.J. e COHEN A.L. (1989), The determination of tributyltin chloride in marine and freshwaters by liquid solid extraction and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD), US EPA Method 282.3.
- 65) AUE W.A. e FLINN C.G. (1977), A photometric tin detector for gas-chromatography, J. Chromatogr., 142, 145-154.

Sezione A - (Fasi generali)	
1974	282001 - Sintesi, purificazione e controllo di qualità
1973	282002 - Tecniche di analisi strumentale
1977	282003 - Metodo di campionamento
1983	282004 - Elaborazione dei risultati
Sezione B - (Determinazione di inquinanti forti e deboli forti)	
1981	B-001 - Pb
1973	B-002 - Teorizzatori
1980	B-003 - Cd
1973	B-004 - Metodi analitici
1973	B-005 - Metodi di campionamento
1973	B-006 - Conduttività
1973	B-007 - Solubilità
1973	B-008 - Cloro
1973	B-009 - Torbida
Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie tossiche)	
1973	C-001 - Alluminio
1973	C-002 - Argento
1983	C-003 - Arsenico
1973	C-004 - Boro
1983	C-005 - Bromo
1983	C-006 - Calcio
1983	C-007 - Calcio
1983	C-008 - Calcio
1973	C-009 - Cromo (VI)
1973	C-010 - Cromo (III)
1983	C-011 - Ferro
1973	C-012 - Iodio
1983	C-013 - Magnesio
1983	C-014 - Mercurio
1983	C-015 - Nichel
1983	C-016 - Nichel
1983	C-017 - Nichel
1983	C-018 - Nichel
1983	C-019 - Nichel
1983	C-020 - Nichel
1983	C-021 - Nichel
1983	C-022 - Nichel
1983	C-023 - Nichel
1983	C-024 - Nichel
1983	C-025 - Nichel

(*) I metodi analitici sono in corso presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto Nazionale per lo Studio e la Cura dei Tumori - Servizio di Chimica Analitica. L'indirizzo è: Via Venezian, 1 - 35131 Padova. Tel. 049/81221. La pubblicazione viene effettuata con pagamento contro assegno.

(*) I metodi analitici 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
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	1988
C-002	Argento	1972	—
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	1990
C-006	Boro	1972	1982
C-007	Cadmio	1972	1986
C-008	Calcio	1972	1986
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	1986
C-013	Magnesio	1972	1986
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	1986
C-020	Rame	1972	1987
C-021	Selenio	1972	1986
C-022	Sodio	1972	1986
C-023	Stagno	1972	1987
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	1986
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 albuminoide	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	
560	Adenosintrifosfato (ATP)	1988
570.1	Clorofilla	1990
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.