

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

# Metodi analitici

# per le acque

## notiziario

Anno 1 - N. 2

ARCHIVIO PUBBLICAZIONI

Aprile 1981

Determinazione di ferro, cromo e manganese in acqua di mare per spettrofotometria di assorbimento atomico senza arricchimento  
(G. Cecchetti, N. Cvellic-Lazzari e E. Rolle)

Indice generale del manuale "Metodi Analitici per le Acque"

*Determination of iron, chromium and manganese in sea water by atomic absorption spectrophotometry without preconcentration techniques*  
(G. Cecchetti, N. Cvellic-Lazzari and E. Rolle)

*General index of the manual "Metodi Analitici per le Acque"*

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

Aprile 1981

ARCHIVIO BIBLIOTECA

Anno 1 - N. 2

4/852  
Determinazione di ferro, cromo e manganese in acqua di mare per spettrofotometria di assorbimento atomico senza arricchimento  
(D. Cecchetti, N. Cavillo-Lazzari e E. Folli)  
Indice generale del manuale "Metodi Analitici per le Acque"

Determination of iron, chromium and manganese in sea water by atomic absorption spectrophotometry without preconcentration techniques  
(D. Cecchetti, N. Cavillo-Lazzari and E. Folli)  
General index of the manual "Metodi Analitici per le Acque"

#### Riassunto:

Vengono descritte le attività sperimentali condotte al fine di definire le condizioni operative ottimali per la determinazione diretta di ferro, cromo e manganese in acqua di mare, mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

Il metodo che si propone, caratterizzato da una notevole rapidità di esecuzione e da una soddisfacente riproducibilità; è stato utilizzato per una indagine nelle acque costiere antistanti la foce del fiume Tevere.

#### Summary:

*A description is given the experimental tests carried out in order to define the optimal operative conditions for the direct determination on sea water of iron, chromium and manganese by atomic absorption spectrophotometry.*

*The proposed method which is very quick to carry out and highly reproducible was used for an investigation at the coastal waters in front of the mouth of the river Tiber.*

## DETERMINAZIONE DI FERRO, CROMO E MANGANESE IN ACQUA DI MARE PER SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO SENZA ARRICCHIMENTO

Gaetano Cecchetti (\*)  
Nada Cvelic Lazzari (\*)  
Enrico Rolle (\*\*)

### Premessa

Nelle acque di mare, accanto ad elementi presenti in concentrazione alquanto elevata e caratterizzati da una ridotta attività geochimica, se ne trovano altri in concentrazione decisamente inferiore che tuttavia condizionano in maniera marcata l'attività degli organismi acquatici. Tra questi si citano l'azoto, il fosforo ed altri micronutrienti essenziali per la crescita delle piante marine e alcuni metalli, comunemente indicati come metalli pesanti, che manifestano una notevole tossicità nei confronti della vita acquatica già a concentrazioni minime.

Valori tipici di concentrazione di alcuni elementi presenti in tracce in acqua di mare sono riportati in Tab. 1.

Tab. 1 - Concentrazioni tipiche di alcuni elementi in tracce nell'acqua di mare (1)

Elemento	Concentrazione ( $\mu\text{g/l}$ )	Elemento	Concentrazione ( $\mu\text{g/l}$ )
Azoto	500	Zinco	5
Alluminio	5	Arsenico	2,3
Fosforo	70	Selenio	0,45
Titanio	1	Molibdeno	10
Vanadio	1,5	Argento	0,1
Cromo	0,6	Cadmio	0,05
Manganese	2	Stagno	0,01
Ferro	3	Antimonio	0,2
Cobalto	0,08	Mercurio	0,05
Nickel	2	Piombo	0,03
Rame	3	Bismuto	0,02

Considerati i bassissimi livelli di concentrazione, la determinazione quantitativa di molti di tali elementi può essere condotta con risultati soddisfacenti utilizzando la spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma, solo procedendo ad un arricchimento preliminare del campione.

La preconcentrazione si conduce comunemente utilizzando tecniche di scambio ionico (2), di copre-

(\*) Istituto di Medicina del Lavoro-Università Cattolica di Roma

(\*\*) Istituto Chimico - Università di Roma

cipitazione (3) o di estrazione con solvente (4).

Nel caso di acque costiere interessate da apporti consistenti veicolati da fiumi, acque di scarico inquinante, acque di dilavamento dei terreni, le concentrazioni di alcuni di questi elementi possono assumere valori decisamente più elevati e rendere possibile l'analisi diretta dei campioni, senza ricorrere alla pre-concentrazione.

### Scopo del lavoro

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito della ricerca multidisciplinare promossa dall'Istituto di Ricerca sulle Acque nella zona costiera antistante la foce del Tevere. Tale ricerca si propone tra l'altro di definire i livelli di concentrazione di alcuni contaminanti tossici e di individuare, tra gli elementi in tracce, i più significativi al fine di descrivere la diffusione a mare delle acque fluviali.

Tra gli elementi presenti in tracce si è focalizzata l'attenzione su cromo, ferro e manganese. Tale scelta è stata determinata essenzialmente da due ordini di considerazioni: da analisi di tipo semiquantitativo condotte su campioni prelevati in vari punti della zona costiera utilizzando la spettrografia di emissione ottica, tali elementi sono risultati tra i più idonei ad evidenziare la diffusione in mare delle acque fluviali; le loro concentrazioni sono risultate inoltre comprese in un intervallo di valori tali da far ritenere possibile l'adozione per la determinazione quantitativa di una tecnica di analisi diretta.

Scopo del presente lavoro è appunto quello di evidenziare la possibilità di analizzare direttamente sull'acqua di mare gli elementi considerati per mezzo della spettrofotometria di assorbimento atomico con fornace di grafite e di descrivere le condizioni sperimentali da adottare, in particolare per quanto riguarda temperature della fornace e tempi di durata delle singole fasi di volatilizzazione, sulla scorta di quanto già sperimentato, limitatamente a ferro e manganese, da Segar & Cantillo (5).

Il problema principale dell'analisi diretta su acque di mare è rappresentato dalla presenza di cloruro di sodio in elevata concentrazione che dà luogo ad un assorbimento aspecifico in grado di mascherare il segnale degli elementi da determinare. La opportuna programmazione dei tempi di riscaldamento e delle temperature della fornace consente di ottenere la separazione del sodio, sfruttando la notevole differenza esistente tra la temperatura di volatilizzazione di tale elemento e quella degli elementi considerati.

Il ricorso ad una tecnica di analisi diretta presenta notevoli vantaggi nel caso di determinazione di elementi in tracce, in quanto consente di ridurre al minimo gli errori introdotti con il procedimento analitico, legati ad eccessive manipolazioni dei campioni, all'uso di reattivi di non appropriato grado di purezza, anche per inquinamenti indotti, e ad un non completo recupero nella fase di arricchimento.

Altra caratteristica della tecnica adottata è quella della notevole rapidità di esecuzione, particolarmente apprezzabile in indagini quali quella in cui il presente studio si inserisce, che richiede la conoscenza della distribuzione di più contaminanti in un'ampia area costiera.

### Parte sperimentale

**Materiali e strumentazione.** Le determinazioni analitiche sono state condotte su campioni di acqua di mare prelevati in vari punti della zona costiera antistante la foce del fiume Tevere.

È stato impiegato uno spettrofotometro Perkin Elmer mod. 403 equipaggiato con fornace di grafite, mod. 045057, alimentato con HGA-72, gas di lavaggio azoto UPP. È stato utilizzato, quando necessario, il correttore di fondo ad arco di deuterio; le lampade a catodo cavo erano del tipo "Intensitron". Si è usato un registratore Hewlett & Packard mod. 7101 BM, fondo scala 10 mV, tempo di bilanciamento a fondo scala 0,5 s.

Da tale grafico si nota come il valore dell'assorbanza cresca al crescere della salinità fino a concentrazioni saline dell'ordine dei 5-6 g/l, per poi rimanere praticamente costante.

Il dato sperimentale è in accordo con quanto riscontrato da Segar & Cantillo (5) per manganese e ferro. È da notare come anche nel caso del cromo si abbia una leggera diminuzione dei valori dell'assorbanza in corrispondenza delle salinità più elevate; l'andamento decrescente, comparando il grafico di Fig. 1 con quelli ottenuti dagli autori citati, è più simile a quello mostrato dal manganese che non dal ferro. Il fenomeno può dipendere dal regredire della dissociazione a livello elementare delle molecole dei sali di cromo, ferro e manganese a causa di una ridotta disponibilità di energia termica, prevalentemente utilizzata per la dissociazione del cloruro di sodio.

Al fine di definire le condizioni sperimentali per l'eliminazione dell'effetto interferente del sodio, sono state condotte prove preliminari per la scelta dei tempi e delle temperature ottimali di essiccazione e di pre-volatilizzazione del sodio.

A titolo di esempio si riporta il grafico Fig. 2 in cui compare l'andamento dell'assorbanza in funzione della temperatura riferita all'analisi del ferro in un campione di acqua di mare.

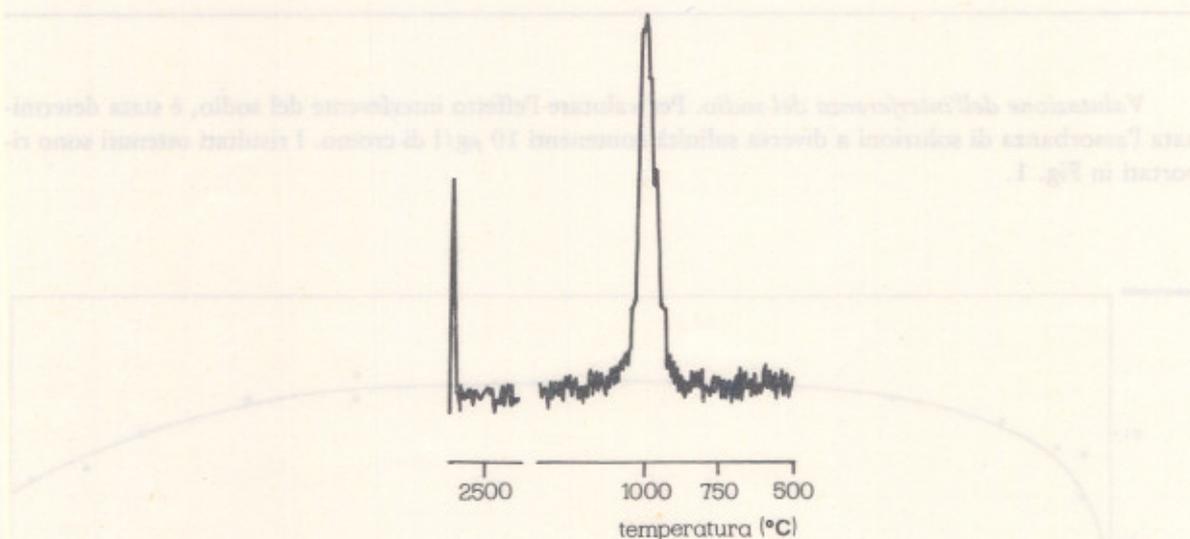


Figura 2 - Andamento dell'assorbanza in funzione della temperatura della fornace nell'analisi del ferro in acqua di mare

Dalla figura si evidenzia come tra le temperature di 900 e 1100°C si ha un primo picco di assorbimento dovuto all'assorbimento specifico del sodio; l'ampiezza di tale assorbimento risulta tale che, se non si operasse in condizioni di pre-volatilizzazione, sarebbe completamente mascherato il segnale relativo all'assorbimento specifico dell'elemento analizzato, emergente alla temperatura di 2650°C.

Le condizioni ottimali per l'analisi dei tre elementi considerati sono riportate in Tab. 3.

È risultato necessario adottare per l'analisi la procedura del metodo delle aggiunte, considerato che anche attraverso il ricorso alla pre-volatilizzazione, l'effetto interferente del sodio non viene totalmente eliminato e se ne ha comunque una co-volatilizzazione che determina valori in eccesso di assorbimento.

Nelle Figg. 3, 4 e 5 sono riportati i diagrammi di taratura ottenuti nelle condizioni di lavoro già descritte per ferro, cromo e manganese. In ogni diagramma compaiono due rette, una riferita a soluzioni contenenti i soli elementi in esame, l'altra a campioni di acqua di mare ai quali sono state aggiunte quantità crescenti e note dei singoli elementi. Si nota come, in tutti i diagrammi, le rette di taratura relative all'acqua di mare presentino pendenze maggiori, per l'incremento di assorbimento legata all'aumento degli atomi allo stato neutro, che la presenza di piccole quantità residue di sodio determina. La reazione di

La sensibilità e i limiti di rilevabilità assoluti ottenibili con la strumentazione utilizzata, limitatamente ai tre elementi considerati, sono riportati nella Tab. 2.

Tab. 2 - Sensibilità e limiti di rilevabilità assoluti ottenibili con spettrofotometro ad A.A. equipaggiato con fornace di grafite

Elemento	Fornace di grafite	
	Sensibilità (in $g \times 10^{-12}$ )	Limite di rilevabilità (in $g \times 10^{-12}$ )
Fe	60	3
Mn	8	1
Cr	20	10

*Valutazione dell'interferenza del sodio.* Per valutare l'effetto interferente del sodio, è stata determinata l'assorbanza di soluzioni a diversa salinità contenenti  $10 \mu\text{g/l}$  di cromo. I risultati ottenuti sono riportati in Fig. 1.

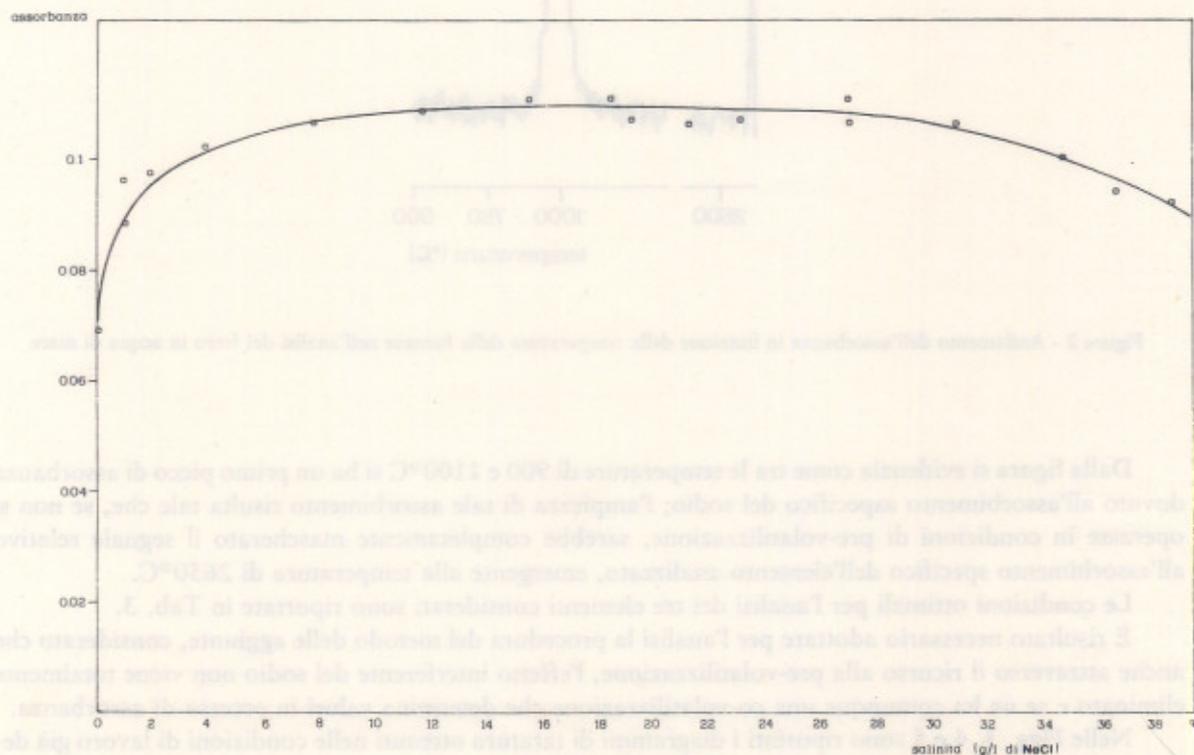


Figura 1 - Effetto di concentrazioni crescenti di cloruro di sodio sull'assorbanza di  $20 \mu\text{l}$  di una soluzione a  $10 \mu\text{g/l}$  di cromo

Tab. 3 - Condizioni operative ottimali per l'analisi di ferro, cromo e manganese in acqua di mare

Elemento	Essiccamento				Incenerimento				Atomizzazione		Volume di soluz. di alim. iniettato della lam. (in $\mu$ l)	Corrente di alim. (in mA)	$\lambda$ (Angstrom)	Amplificazione
	1° stadio		2° stadio		Incenerimento programmato		Post.-Tratt. isotermico		T[°C]	Sec.				
	T[°C]	Sec.	T[°C]	Sec.	T[°C]	min	T[°C]	Sec.						
Fe	80	20	100	30	da 100 a 1245	4,1	1245	30	2659	10	10	30	2483,2	X 1
Cr	80	20	100	30	da 100 a 1245	4,1	1300	30	2650	10	20	25	3578,7	X 2
Mn	80	20	100	30	da 100 a 1245	3,5	1100	30	2650	10	10	20	2794,8	X 1

equilibrio  $Me \rightleftharpoons Me^+ + e^-$  viene infatti spostata verso la formazione di atomi allo stato neutro per effetto della presenza di elettroni liberi provenienti dalla facile ionizzazione di atomi di sodio.

#### Risultati ottenuti

La tecnica di analisi descritta è stata, come detto, utilizzata per la determinazione di ferro, cromo e manganese in acque di mare prelevate nella zona antistante la foce del fiume Tevere.

In Tab. 4 sono riportati i risultati elaborati delle serie di determinazioni condotte; separatamente compaiono i risultati riferiti a campioni filtrati e a campioni acidificati con acido nitrico per la valutazione del contenuto totale.

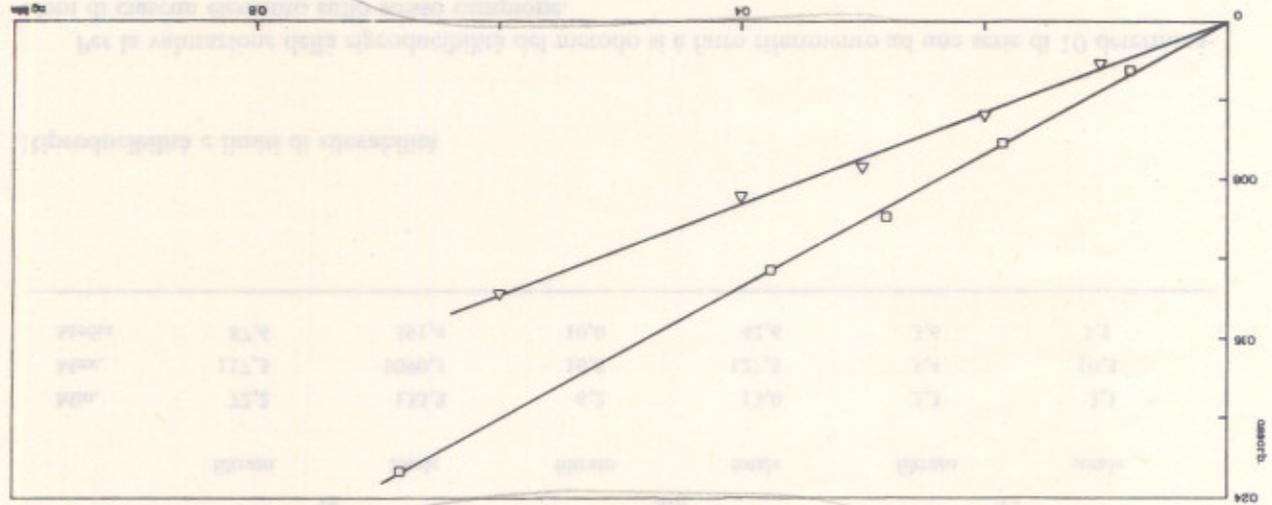
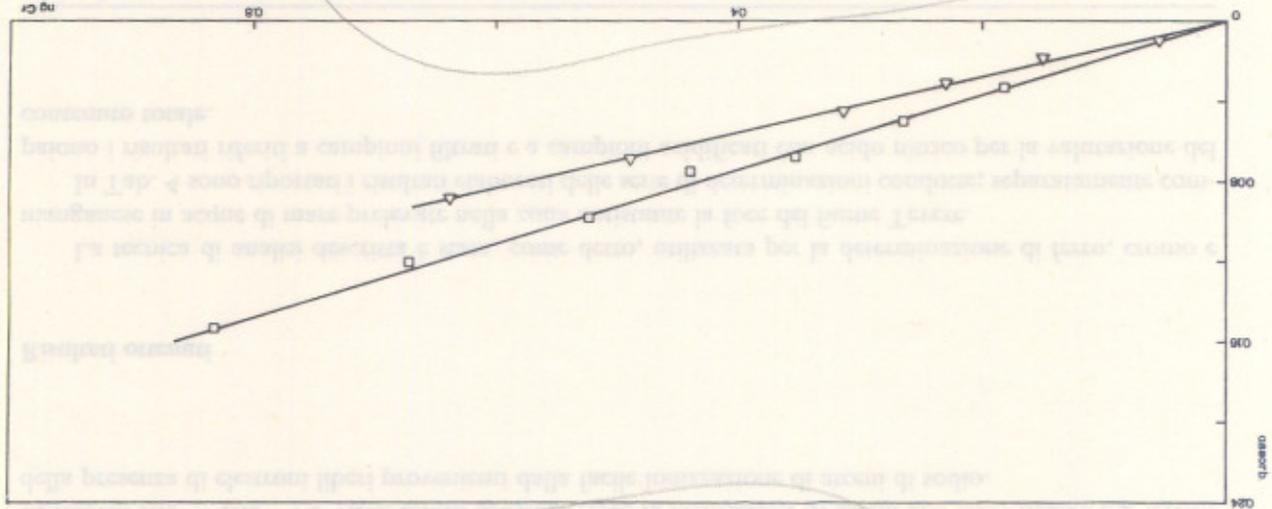
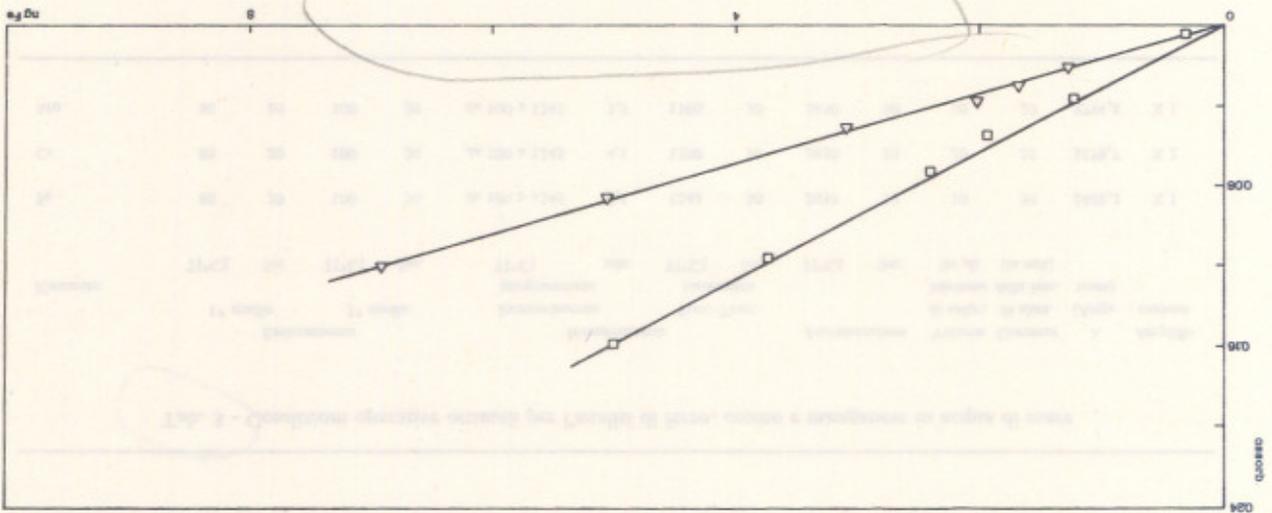
Tab. 4 - Risultati ottenuti nell'analisi di Fe, Cr e Mn su campioni di acqua filtrati e totali (le concentrazioni sono espresse in  $\mu$ g/l)

	Fe		Mn		Cr	
	filtrato	totale	filtrato	totale	filtrato	totale
Min.	72,2	133,8	6,2	13,0	2,3	3,1
Max.	117,3	1090,5	16,8	127,8	5,4	10,3
Media	87,6	391,4	10,0	42,6	3,6	5,1

#### Riproducibilità e limiti di rilevabilità

Per la valutazione della riproducibilità del metodo si è fatto riferimento ad una serie di 10 determinazioni di ciascun elemento sullo stesso campione.

In Tab. 5 è riportata la elaborazione della serie di misure effettuate.



**Tab. 5 - Valutazione della riproducibilità del metodo adottato per l'analisi di ferro, cromo e manganese**

Elemento [ $\mu\text{g/l}$ ]	Volume di soluzione iniettata [ $\mu\text{l}$ ]	Amplificazione	Numero di iniezione	Altezza media del picco [mm]	Deviazione media	Deviazione standard	Precisione (%)
Fe (222,05)	10	1 X	10	47,7	1,5	2,2	3,1
Cr (9,4)	20	2 X	10	33,9	1,9	2,4	5,6
Mn (79,01)	10	1 X	10	57,2	0,8	1,0	1,4

### Conclusioni

Con la tecnica di analisi descritta, spettrofotometria di assorbimento atomico con fornace di grafite, è stato possibile condurre una indagine sulle acque costiere antistanti la foce del fiume Tevere al fine di determinarne il contenuto in ferro, cromo e manganese.

Sono state messe a punto le condizioni operative ottimali per l'eliminazione dell'effetto interferente del cloruro di sodio ed è stata evidenziata la necessità di ricorrere comunque al metodo delle aggiunte per ridurre gli errori legati alla presenza residua di atomi di sodio, che modificano gli equilibri tra le specie atomiche presenti nell'atomizzatore.

La tecnica analitica utilizzata è risultata caratterizzata da una rapidità di esecuzione tale da consentire l'adozione per analisi su un numero elevato di campioni, come spesso richiesto per indagini di controllo a mare. La riproducibilità è risultata pienamente soddisfacente; la precisione delle misure è risultata pari a 3,1% per il ferro, al 5,6% per il cromo e all'1,4% per il manganese.

### Bibliografia

- (1) J.P. Riley & Chester: "Introduction to marine chemistry", (New York, Academic Press, 1971)
- (2) J.P. Riley & P. Taylor, *Anal. Chim. Acta*, 40 (3), (1968), 479
- (3) J.P. Riley & G. Topping, *Anal. Chim. Acta*, 44 (1), (1969), 234
- (4) R.R. Brooks, B.G. Presley & I.R. Kaplan, *Talanta*, 14 (7), (1967), 809.
- (5) D.A. Segar & A.Y. Cantillo: "Advances in Chemistry Series", 147, (1975)

*Mitoespa*

**Indice generale del manuale sui "Metodi Analitici per le Acque" (\*)**

	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A</b>			
<b>(Parte generale)</b>			
A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio		
A-002	Tecniche analitiche		
A-003	Metodi di campionamento	1977	
A-004	Errori di misura	1972	
<b>Sezione B</b>			
<b>(Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	
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</b>			
<b>(Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	
C-002	Argento	1972	
C-003	Arsenico	1972	
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	
C-006	Boro	1972	
C-007	Cadmio	1972	1979
C-008	Calcio	1972	
C-009	Cromo (VI)	1972	
C-010	Cromo (III)	1972	
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	Nickel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979
C-019	Potassio	1972	
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1979
C-022	Sodio	1972	
C-023	Stagno	1972	
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993255). La spedizione viene effettuata per pagamento contro assegno.

	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione D (Determinazione di sostanze e para- metri inorganici non metallici)			
D-001	← Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	
D-003	Azoto nitroso	1972	
D-004	Azoto nitrico	1972	
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	
D-011	Fosforo	1972	
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silicio	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	
Sezione E (Determinazione di sostanze e para- metri organici)			
E-001	Azoto albuminoideo	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	
E-004	Oli minerali		
E-005	Metano		
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	
E-009	Pesticidi clorurati	1978	
E-010	Pesticidi fosforati		
E-011	Policlorobifenili		
E-012	Policloroterfenili		
E-013	Tensioattivi	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi		1978
E-016	Solventi aromatici		
E-017	Solventi organici azotati		
E-018	Solventi organici clorurati		1978

E-011	...	1818	
E-012	...		
E-013	...		
E-014	...	1823	1825
E-015	...	1827	1829
E-016	...		
E-017	...		
E-018	...	1838	
E-019	...	1837	
E-020	...	1837	
E-021	...	1837	
E-022	...	1837	
E-023	...	1837	
E-024	...	1837	
E-025	...	1837	
E-026	...	1837	

...

D-016	...	1837	
D-017	...	1837	1839
D-018	...	1837	
D-019	...	1837	
D-020	...	1837	1839
D-021	...	1837	
D-022	...	1837	1840
D-023	...	1837	
D-024	...	1837	
D-025	...	1837	
D-026	...	1837	
D-027	...	1837	
D-028	...	1837	

...

...

...

...