

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

Anno 1 - N. 4

Ottobre 1981

- Attività di ricerca nel settore dell'analisi dei microinquinanti organici nelle acque al livello della Commissione delle Comunità Europee. Azione Concertata COST 64/B.  
Nota I  
(T. La Noce e A. Liberatori)
- N-Nitrosoammine - Determinazione mediante polarografia differenziale a impulsi (d.p.p.)  
(C. Bigli, C. Locatelli e F. Pulidori)
- Annuncio di pubblicazione del Manuale "Metodi di analisi per acque di mare"
- Indice generale del Manuale "Metodi Analitici per le Acque"
  
- *Research activities in the field of analysis of organic micropollutants in waters by the Commission of the European Communities — Concerted Action Cost 64/B.*  
*Note I*  
*(T. La Noce and A. Liberatori)*
- *N-Nitrosamines - Determination by differential pulse polarography (d.p.p.)*  
*(C. Bigli, C. Locatelli and F. Pulidori)*
- *Announcement for "Metodi di analisi per acque di mare" Manual*
- *General Index for "Metodi Analitici per le Acque" Manual*

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

Ottobre 1981

Anno I - N. 4

- ATTIVITÀ di ricerca nel settore dell'analisi dei microinquinanti organici nelle acque al livello della Commissione delle Comunità Europee. Azione Concertata COST 648.  
Nota I  
(T. La Hooe e A. Libertini)
- N-Nitrosamine - Determinazione mediante polarografia differenziale a impulsi (d.p.i.)  
(C. Bigli, C. Locatelli e F. Prilioni)
- Annuncio di pubblicazione del Manuale "Metodi di analisi per acque di mare"
- Indice generale del Manuale "Metodi Analitici per le Acque"
  
- Research activities in the field of analysis of organic micropollutants in waters by the Commission of the European Communities — Concerted Action COST 648.  
Note I  
(T. La Hooe and A. Libertini)
- N-Nitrosamines - Determination by differential pulse polarography (d.p.i.)  
(C. Bigli, C. Locatelli and F. Prilioni)
- Announcement for "Metodi di analisi per acque di mare" Manual
- General index for "Metodi Analitici per le Acque" Manual

**ATTIVITA' DI RICERCA NEL SETTORE DELL'ANALISI DI MICROINQUINANTI ORGANICI NELLE ACQUE AL LIVELLO DELLA COMMISSIONE DELLE COMUNITA' EUROPEE**

Azione concertata COST 64 b

Nota I

Tullio La Noce e Alfredo Liberatori

Istituto di Ricerca sulle Acque, Roma

**Riassunto:**

Viene presentato il programma di studi e ricerche varato dalla Commissione delle Comunità Europee nel campo della determinazione analitica di microinquinanti organici nelle acque.

Si riferisce inoltre sugli obiettivi e sui risultati ottenuti dai gruppi di esperti appositamente costituiti.

**Summary:**

*The program of studies and research of the European Communities Commission in the field of analytical determination of organic micropollutants in waters is shown.*

*The purposes achieved and the results obtained from the working groups are reported.*

**Introduzione**

Negli anni sessanta, il crescente interesse per le diverse categorie di composti organici presenti nelle acque e l'accertata mancanza di affidabili metodi d'analisi per la loro determinazione quali-quantitativa, suggerirono alla Commissione delle Comunità Europee, la creazione di un Comitato di esperti con lo scopo di predisporre programmi di ricerca in grado di avviare a soluzione questo delicato problema.

La partecipazione non venne limitata agli Stati membri ma venne anche estesa ad altri paesi che già, in precedenza, avevano prestato la loro collaborazione in progetti comunitari (come Norvegia, Portogallo, Spagna, Svezia, Svizzera, Jugoslavia, etc.). Un ruolo molto importante, nella elaborazione del progetto "Analisi di microinquinanti organici nelle acque", denominato COST 64 b, fu svolto dal Centro di Ricerche Comunitarie di Ispra.

L'accordo sul COST Project 64 b, fu firmato nel 1971 e la sua durata venne prevista in tre anni.

Sin dall'inizio risultò che le maggiori difficoltà sarebbero derivate dalla determinazione di dette sostanze a livello di tracce. Anche perché molte sostanze manifestano un alto grado di pericolosità già a basse concentrazioni.

La migliore via per risolvere i problemi analitici conseguenti si rivelò l'impiego di metodi cromatografici abbinati alla spettrometria di massa, previa messa a punto dei più validi sistemi di preparazione del campione.

In questo modo fu sviluppata l'idea della "multidetection unit" costituita appunto dall'accoppiamento gascromatografo-spettrometro di massa. A causa dell'elevato numero di composti da esaminare, fu ritenuto necessario l'impiego di calcolatori per l'elaborazione dei dati.

In seguito fu accertato che anche il sistema fondato sulla "multidetection unit" non era in grado di dare la giusta risposta ai diversi problemi analitici che l'esperienza man mano metteva a nudo.

Si rese pertanto necessario allargare gli orizzonti ricorrendo alle "multidetecction techniques", nel senso che la vecchia tecnica veniva integrata da altre al fine di garantire la determinazione del maggior numero possibile di microinquinanti organici, facendo salvo il principio di ridurre al minimo i passaggi analitici. Tra le altre tecniche strumentali ricordiamo la cromatografia liquida ad alta risoluzione (HPLC) che rende possibile la separazione di composti per i quali si erano, in precedenza, riscontrate grosse difficoltà.

Per soddisfare dette esigenze e a seguito delle indicazioni suggerite dal Comitato di esperti soprannominato, in ambito CEE, vennero istituiti i seguenti gruppi di lavoro:

*Campionamento e trattamento dei campioni*

*Cromatografia liquida*

*Tecniche di separazione e di rivelazione*

*Gascromatografia - spettrometria di massa*

*Dati di riferimento*

*Elaborazione dei dati.*

Alla conclusione del primo progetto di ricerca, il Comitato di esperti, giudicando positivi i risultati raggiunti dai vari gruppi di lavoro, ritenne che quelli più soddisfacenti si erano ottenuti in 2 direzioni: la verifica dei metodi svolti in collaborazione tra gli specialisti dei vari paesi e, soprattutto, lo scambio di informazioni.

Tale scambio era stato favorito da alcune iniziative prese dal Comitato di esperti, riguardanti l'organizzazione di:

— simposi tecnici

— "intercomparison test"

— seminari su sofisticate tecniche specifiche, limitati ad un ristretto numero di partecipanti.

Il Comitato di esperti concluse la propria attività con l'auspicio che il progetto potesse avere un seguito soprattutto per affrontare i numerosi problemi rimasti irrisolti e continuare il progresso nella messa a punto di tecniche analitiche in un settore, in continua evoluzione, come quello dell'analisi dei microinquinanti in acqua. In base a queste e ad altre considerazioni, il Consiglio delle Comunità Europee nell'ottobre 1978, su proposta della Commissione, decideva di proseguire l'attività del COST 64 b.

Il nuovo progetto nasceva con lo scopo di coordinare tutte le attività analitiche di ricerca svolte nel settore, salvo quelle riguardanti il settore biologico. Dal punto di vista organizzativo venne deciso di continuare ad operare attraverso un Comitato di esperti, con l'ausilio di specifici gruppi di lavoro.

Relativamente a questi ultimi il Comitato decise di mantenere in vita i seguenti gruppi di lavoro:

1 - *Campionamento e trattamento dei campioni*

2 - *Cromatografia liquida*

3 - *Separazioni cromatografiche*

4 - *Dati di riferimento*

5 - *Elaborazione automatica dei dati.*

Il Comitato ha quindi deciso di integrarli con altri, così denominati:

6 - *Spettrometria di massa*

7 - *Inventario delle sostanze inquinanti*

8 - *Problemi analitici specifici.*

Nel seguito vengono riportati brevemente i risultati più salienti fino ad oggi ottenuti dagli otto gruppi di lavoro.

### 1. Campionamento e trattamento dei campioni

Gli obiettivi primitivi di questo gruppo di lavoro furono definiti nel modo seguente: "valutare, perfezionare e sviluppare metodi sia per isolare sostanze organiche dall'acqua che per pretrattare gli estratti,

in modo che essi si ritrovino in una forma tale da poter essere separati e determinati per via strumentale".

Nel proseguimento dell'attività del COST 64 b detti obiettivi sono stati riproposti. Tale procedura consente di trattare la materia senza soluzione di continuità.

Molteplici sono state le tecniche esaminate ed adottate per la separazione delle sostanze organiche.

Nel seguito vengono sottolineate alcune caratteristiche delle principali tecniche.

### 1.1 *Analisi diretta*

L'utilizzazione di questa tecnica è piuttosto limitata. Nel caso in cui si ricorra alla gas-cromatografia la limitazione è particolarmente legata alle caratteristiche di volatilità ed alla concentrazione delle sostanze presenti nel campione.

### 1.2 *Estrazione con solvente*

Nel corso dei lavori, attinenti la prima e la seconda fase, è stato accertato che questa tecnica, semplice e conveniente, può essere applicata su larga scala. Per contro sono stati evidenziati certi svantaggi, alcuni legati all'impossibilità di applicare la tecnica a sostanze altamente volatili, altri derivanti dalle impurezze presenti nei solventi, che, a seguito dell'accumulazione nelle fasi di concentrazione, possono dare significative interferenze.

Va inoltre sottolineato che il recupero non sempre è quantitativo, come ad esempio si è potuto accertare nell'estrazione di differenti idrocarburi e pesticidi (20-80%).

### 1.3 *Tecniche di adsorbimento*

Negli ultimi anni c'è stato un crescente interesse verso gli studi sui metodi di adsorbimento per isolare e concentrare i microinquinanti organici.

Tra le varie fasi solide un particolare interesse è stato rivolto ai due materiali polimerici: Tenax e Perlite; la loro possibilità di impiego è stata studiata in modo comparativo: si è messo in evidenza che il Tenax trattiene meglio gli idrocarburi alifatici, mentre la Perlite è più adatta per i composti clorurati, specialmente quando questi ultimi sono presenti a concentrazioni più elevate.

Un notevole interesse è stato inoltre dedicato ai carboni attivi: è stata studiata la possibilità d'impiego di microcolonne di carbone attivo nell'adsorbimento di inquinanti organici e in particolare di composti organofosforici (il desorbimento con piccoli volumi di solvente consente di separare tra loro diclorvos, malathion e parathion).

I carboni attivi sono stati anche impiegati per la separazione dei fenoli (desorbimento con cloroformio) e negli impianti di trattamento (desorbimento con acetone e metanolo). Per quanto concerne le resine macroreticolari (tipo XAD) è stato evidenziato che il loro impiego consente un aumento del tempo di vita delle colonne capillari anche se comporta la perdita di sostanze a peso molecolare veramente elevato.

### 1.4 *Tecnica dello spazio di testa*

Per migliorare l'efficienza della tecnica dello spazio di testa, tradizionalmente utilizzata per la determinazione di sostanze molto volatili, è stato proposto l'accoppiamento con la cromatografia a colonne capillari e la spettrometria di massa. Inoltre nella fase di preparazione del campione sono stati introdotti nuovi accorgimenti basati sull'impiego di carboni microattivati.

### 1.5 Concentrazione per congelamento

Gli studi fatti dal gruppo di lavoro nella prima fase hanno evidenziato che l'estrazione con solvente, seguita dalla concentrazione per congelamento, può dare risultati notevoli (fattori di concentrazione superiori a 1000). Pertanto grande attenzione è stata rivolta in questa fase, alla scelta dei solventi: applicando detta tecnica attualmente si sta provvedendo a raccogliere il maggior numero di informazioni e dati utili per il recupero di quantità note di sostanze estraibili con solventi.

### 1.6 Evaporazione e distillazione in corrente di vapore

Nella prima fase si è proceduto all'esame dei risultati ottenuti applicando la distillazione in corrente di vapore quale tecnica per concentrare i composti organici nelle acque di scarico. I bilanci di massa hanno mostrato che soltanto il 10% del carbonio organico totale è contenuto nei primi 50 ml del distillato. Poiché la concentrazione di materiale organico nel distillato è risultata scarsa, tale da non consentire l'iniezione diretta nel cromatografo, nella seconda fase si è preferito abbandonare questa tecnica.

### 1.7 Preparazione di composti derivati

Tanto nel primo quanto nel secondo periodo l'interesse del gruppo di lavoro si è rivolto a tecniche di preparazione di composti derivati allo scopo di aumentare la volatilità dei composti in esame. A questo scopo è stata sviluppata una tecnica che utilizza tubi capillari sigillati. È stata anche perfezionata una seconda tecnica riguardante l'estrazione e la derivazione di piccoli campioni di solidi congelati e seccati ricavati da acque di scarico.

## 2. Cromatografia liquida

Fin dall'inizio la preoccupazione maggiore di questo gruppo di lavoro è stata quella di studiare e sviluppare tecniche analitiche in grado di determinare quali-quantitativamente sostanze non volatili, difficilmente determinabili con la gascromatografia. A questo scopo è stato verificato che la cromatografia liquida ad alta risoluzione (HPLC) consente la separazione e l'identificazione di inquinanti pericolosi come idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi e fenoli. È stato anche accertato che detta tecnica può essere applicata secondo tre principali approcci:

- prefrazionamento di campioni prima dell'impiego delle colonne capillari;
- separazione di composti non volatili;
- analisi di campioni d'acqua per iniezione diretta.

La cromatografia liquida ad alta risoluzione è stata usata anche per la separazione di tensioattivi anionici. Impiegando la cromatografia liquido-liquido a fase inversa su " $\mu$  Bondapak" si sono ottenute separazioni certamente meno efficaci di quelle ottenibili per gascromatografia, ma certamente con modalità e procedure più spedite.

Un altro studio effettuato con la HPLC è stato quello della cinetica di clorazione del toluene, impiegando la tecnica della iniezione diretta della soluzione acquosa.

È stato inoltre svolto un interessante studio sull'impiego della HPLC per l'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) utilizzando per la rivelazione la spettrometria a scansione. I risultati sono stati comparati con quelli ottenuti con la cromatografia su strato sottile (metodo OMS) allo scopo di verificare se con questa tecnica era possibile accrescere la precisione e l'accuratezza della determinazione.

Applicando la HPLC sono stati riscontrati i seguenti vantaggi:

- maggiore selettività
- maggiore sensibilità.

Sempre a proposito dell'analisi del PAH, un'altra comparazione è stata fatta con la gascromatografia a colonne capillari: è stato confermato che la HPLC è caratterizzata da una peggiore risoluzione che può essere superata usando frequenze di eccitazione ed emissione specifiche per i particolari composti da esaminare.

Nella fase attuale alcuni miglioramenti sono stati oggetto di studio e di discussione. In particolare sono stati esaminati: l'uso di un più efficiente adsorbente, l'applicazione di gradienti più lenti e l'impiego di rivelatori UV in serie con il sistema di trasporto del solvente. Attualmente sono allo studio gli sviluppi e la possibilità di applicazione di tecniche di pre-separazione (come ad esempio i metodi cromatografici come sistema per far separare o per frazionare gli inquinanti organici prima dell'applicazione della tecnica analitica vera e propria) e di separazione in relazione a inquinanti specifici e noti oppure in relazione a inquinanti sconosciuti di cui è necessaria la identificazione o la caratterizzazione.

### 3. Separazioni cromatografiche

Lo scopo di questo gruppo di lavoro all'atto della sua costituzione era quello di studiare i problemi tipici della separazione cromatografica nella identificazione degli inquinanti. Una particolare attenzione, nella prima fase, venne rivolta ai seguenti aspetti:

- l'uso di combinazioni di detector;
- adattamento di detector commerciali alle colonne capillari;
- introduzione di nuovi detector.

È stata studiata l'applicabilità di detector selettivi basati sulla conducibilità elettrolitica particolarmente per la determinazione di composti contenenti eteroatomi.

Notevole sensibilità e selettività sono state ottenute per il cloro, l'azoto e lo zolfo.

Inoltre, a causa della speciale importanza tossicologica dei composti organici volatili in acque potabili, è stata studiata l'applicabilità della gascromatografia con colonne capillari a dette acque, impiegando la spettrometria di massa per la identificazione.

La cromatografia a colonne capillari ad alta risoluzione ha trovato anche applicazione per l'analisi di inquinanti che danno luogo a cattivi odori. La tecnica è stata applicata in combinazione con la spettrometria di massa per la separazione di miscele complesse presenti nelle acque di scarico municipali e industriali. Indano, indene, limonene, naftalene e naftaleni alchilati sono stati identificati in questi effluenti e sembrano essere i composti che danno il maggior contributo al cattivo odore.

La stessa tecnica è stata usata per studiare il comportamento di sostanze organiche nel corso di differenti sistemi di purificazione; sono stati identificati circa 60 dei maggiori componenti tenendo conto delle sostanze esistenti prima del trattamento.

Nella fase attuale, gli esperti stanno rivolgendo la maggior attenzione alla possibilità d'applicazione delle varie tecniche piuttosto che allo sviluppo di nuove apparecchiature. Allo scopo di accrescere i vantaggi dell'alta risoluzione si sta sviluppando ulteriormente il collegamento con i detector selettivi.

Attualmente l'attività è concentrata sui seguenti aspetti:

- gascromatografia ad alta risoluzione; preparazione delle colonne; tecniche generali di determinazione quali-quantitativa;
- adattamento e applicazione di detector selettivi alle colonne capillari;
- applicazione di tecniche di iniezione per determinare sostanze a basso peso molecolare.

#### 4. Spettrometria di massa

Questo gruppo di lavoro in parte eredita l'attività svolta dal precedente gruppo gascromatografia-spettrometria di massa impegnato nella prima fase del "COST 64 b". Notevoli risultati sono stati ottenuti dall'uso combinato di queste due tecniche.

Attualmente si tende a valorizzare maggiormente la spettrometria di massa o come tecnica a "se stante" o in combinazioni oltre che con la gascromatografia, anche con nuove tecniche quali la cromatografia a colonne capillari e la cromatografia liquida.

#### 5. Dati di riferimento

Nel corso del triennio 1973-1975 la collezione di spettri di massa su carta, in forma normalizzata, ha raggiunto un totale di 1183 spettri. Da questa raccolta sono stati eliminati tutti gli spettri che contenevano errori.

Gli spettri sono stati classificati secondo tre differenti criteri:

- classificazione per ordine crescente di massa molecolare;
- classificazione per formula molecolare;
- classificazione per massa sulla base dei dieci picchi più alti.

In Fig. 1 è riportato un esempio di spettro di massa in forma standardizzata.

Attualmente il lavoro di raccolta degli spettri normalizzati è in continuo progresso e si è arrivati a catalogarne più di duemila.

#### 6. Banca dati

Lo scopo di questo gruppo di lavoro era la raccolta e l'elaborazione dei dati e la loro circolazione nell'ambito dei laboratori partecipanti.

Il sistema informativo (vedi Fig. 2) per detta elaborazione era articolato nei seguenti programmi:

- *Codificazione*  
Per trasferire su disco i dati provenienti da schede, nastro magnetico o carta.
- *Confronto*  
Per verificare se lo spettro introdotto sia o no già immagazzinato nella banca dati.
- *Correzione*  
Per visualizzare i dati ed effettuare le correzioni degli stessi.
- *Aggiornamento*  
Per aggiungere nuovi dati a quelli già esistenti.
- *Memorizzazione*  
Per avere una registrazione in memoria dei dati, prima che essi possano essere modificati da successive informazioni.
- *Controllo*  
Per verificare il contenuto della banca dati.
- *Stampa*  
Per stampare gli spettri dopo la correzione (possibilmente nel formato fissato dal gruppo di lavoro "Dati di riferimento").
- *Altre elaborazioni*

Per realizzare elaborazioni aggiuntive che non possono essere direttamente effettuate dai laboratori.

— *Ricodificazione*

Per riconvertire i dati nel formato utilizzabile dai vari laboratori.

Attualmente il gruppo di lavoro sta tentando di dare risposta ai seguenti punti:

- quali sono i metodi di spettrometria di massa più comunemente usati;
- quali sono i più importanti elementi del "software" e dell'"hardware" per valorizzare questi metodi;
- quali requisiti sono necessari perché il "software" possa essere utilizzato dalla maggior parte dei laboratori;
- se la raccolta degli spettri di riferimento debba continuare con l'attuale procedura o invece debba essere modificata.

### 7. Inventario degli inquinanti

Lo scopo di questo gruppo è definito come segue:

- aggiornare la lista degli inquinanti dell'acqua;
- pubblicare regolarmente la lista aggiornata;
- esplorare la possibilità di rendere rapidamente utilizzabili le informazioni;
- assicurare la compatibilità dei dati immagazzinati con quelli di altri sistemi di immagazzinamento.

Recentemente è stata pubblicata una lista di oltre 1500 sostanze inquinanti che sono state identificate in varie acque naturali, in acque di scarichi industriali e domestici, in acque provenienti dalle attività agricole, etc.

La lista dà informazioni su:

- la sostanza inquinante;
- il tipo di campione;
- la data del campionamento;
- il metodo d'analisi adottato;
- la concentrazione trovata;
- il laboratorio che ha effettuato l'analisi;
- il riferimento bibliografico.

### 8. Problemi analitici specifici

Questo gruppo di lavoro è stato istituito all'atto della riedizione del COST 64 b allo scopo di chiarire o studiare, in maniera più approfondita, problemi tipici relativi alla caratterizzazione di specifici microinquinanti in connessione anche con le diverse disponibilità dei vari laboratori impegnati nella tematica ambientale.

Per detti microinquinanti oltre al problema della determinazione analitica, è stato affrontato quello del loro comportamento ambientale.

L'integrazione delle notizie riguarda: la loro origine, la loro distribuzione, il loro trasferimento in organismi viventi e nei sedimenti, il loro assorbimento nei fanghi, la loro trasformazione e persistenza, etc.

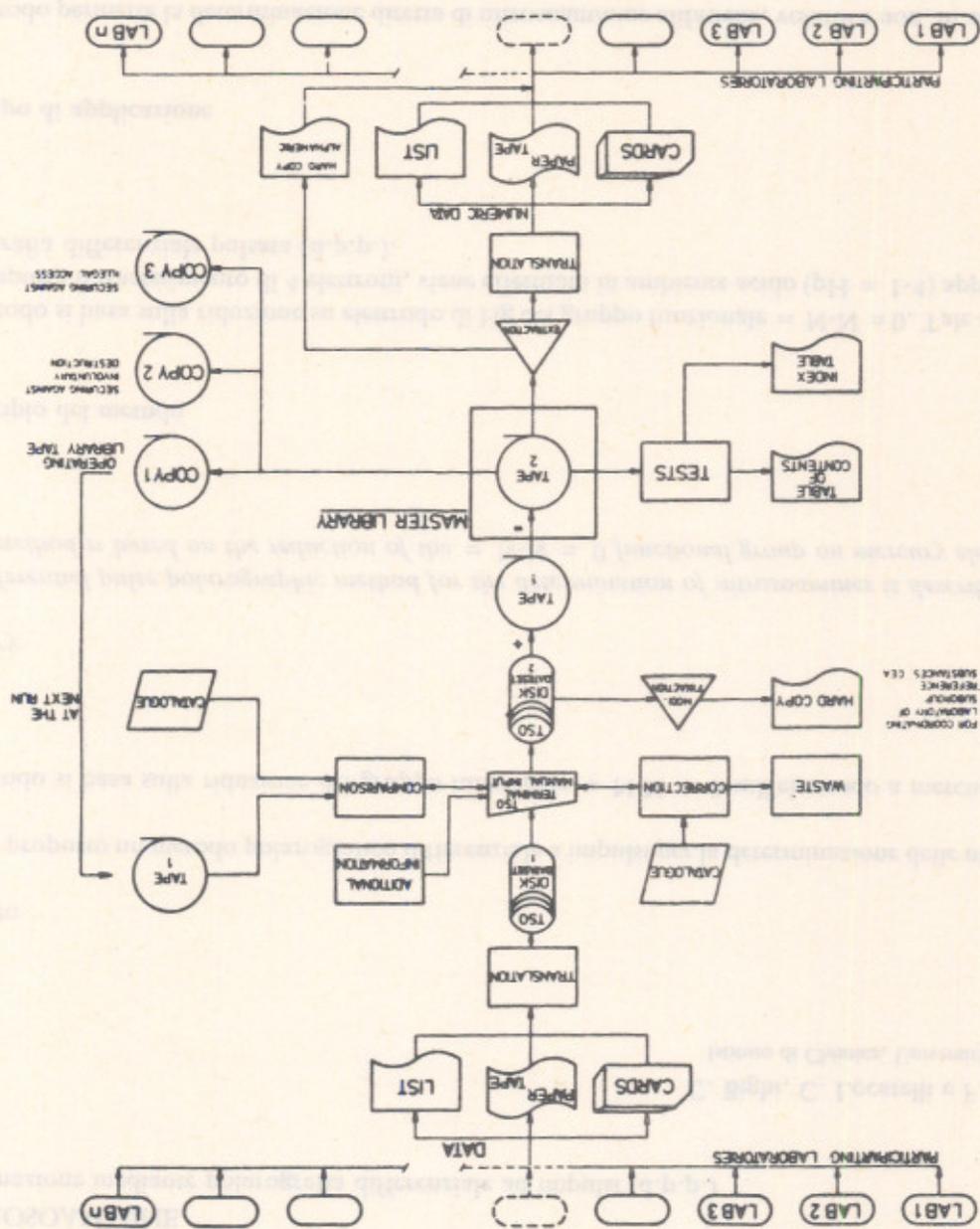
Le classi di sostanze attualmente prese in considerazione sono le seguenti:

- idrocarburi, in connessione con l'inquinamento da oli;
- composti organoalogenati (pesticidi, clorofenoli, aloformi, aloeteri, etc.).

A queste due classi di inquinanti è stato dedicato un incontro dal quale sono emerse utili informazioni circa la loro determinazione "in toto" (ad esempio TOCl, indice IR, etc.) o come singole sostanze.



Fig. 2 - Sistema informativo per l'elaborazione dei dati.



Si sottopone all'attenzione della Comunità scientifica, interessata ai problemi analitici, il presente metodo allo scopo di ricevere osservazioni e suggerimenti sull'applicabilità a campioni di acque di diversa provenienza.

## N-NITROSOAMMINE

Determinazione mediante polarografia differenziale ad impulsi (d.p.p.)

C. Bigli, C. Locatelli e F. Pulidori  
Istituto di Chimica, Università di Ferrara

### Riassunto

Viene proposto un metodo polarografico differenziale a impulsi per la determinazione delle nitrosoammine.

Il metodo si basa sulla riduzione del gruppo funzionale = N-N = 0 sull'elettrodo a mercurio.

### Summary

*A differential pulse polarographic method for the determination of nitrosoamines is described.*

*The method is based on the reduction of the = N-N = 0 functional group on mercury electrode.*

### 1. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla riduzione su elettrodo di Hg del gruppo funzionale = N-N = 0. Tale riduzione, che comporta il trasferimento di 4 elettroni, viene effettuata in ambiente acido (pH = 1-4) applicando la polarografia differenziale pulsata (d.p.p.).

### 2. Campo di applicazione

Il metodo permette la determinazione diretta di nitrosoammine alifatiche, volatili e non, in acque naturali, riducendo notevolmente il numero di manipolazioni chimiche e minimizzando le possibilità di contaminazione dei campioni.

Il metodo può essere anche esteso a nitrosoammine aromatiche in ambiente idroalcolico in relazione ad eventuali problemi di solubilità.

Il limite minimo di rivelabilità è intorno a 5-10 ppb pari ad una concentrazione di circa  $5 \times 10^{-8}$  M a seconda del peso molecolare, con una riproducibilità del 20% sufficiente per misure di tipo ambientale a questi livelli di concentrazione.

È possibile anche l'analisi diretta di miscele di nitrosoderivati senza significativa perdita di sensibilità se i potenziali di picco dpp differiscono di almeno 0.2 V.

Una preconcentrazione su carbone attivo — efficace soprattutto per i composti a peso molecolare più elevato — seguita da estrazione con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  estende la applicabilità della tecnica al di sotto dei limiti di rivelabilità propri del metodo.

### 3. Interferenze e cause di errore

Le interferenze principali sono quelle che derivano dallo ione nitrito e dall'ossigeno disciolto.

Il nitrito può essere rimosso chimicamente (vedi appendice), mentre l'ossigeno viene eliminato prima dell'analisi polarografica per gorgogliamento in cella di azoto purificato.

La corrente di picco osservata a concentrazione costante di nitrosoammina dipende dal  $\text{pH} > 4$ . È pertanto necessario controllare accuratamente tale parametro per raggiungere la massima sensibilità analitica.

L'adsorbimento su Hg di cationi dell'elettrolita di supporto, competitivo con quello della nitrosoammina, può influenzare sia la sensibilità del metodo che il limite minimo di rivelabilità. Nell'intervallo di  $\text{pH} 1-4$ , dove non si ha variazione della corrente di picco col  $\text{pH}$ , il sistema  $\text{KCl}$  ( $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ) -  $\text{HCl}$  ( $0.001 \text{ mol l}^{-1}$ ) costituisce un elettrolita di supporto conveniente per l'analisi.

### 4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione vengono condotti secondo le norme generali contenute nel manuale dell'IRSA: "metodi di campionamento per il controllo delle acque di scarico".

In particolare si consiglia l'uso di bottiglie di vetro scuro per evitare una decomposizione fotochimica del campione.

### 5. Apparecchiatura

- 5.1 - Polarografo multifunzione con opzione per polarografia differenziale ad impulsi, corredato di un temporizzatore meccanico (martelletto elettromeccanico) per la caduta delle gocce di Hg dall'elettrodo.
- 5.2 - Cella polarografica standard termostata (volume minimo 5 ml).
- 5.3 - Microcella (volume compreso tra 0.5 e 2 ml).
- 5.4 - Riserva di Hg autolivellante.
- 5.5 - Elettrodo a goccia di Hg (capillare con  $t = 2 + 5 \text{ sec}$ ).
- 5.6 - Elettrodo di riferimento a calomelano saturo.
- 5.7 - Elettrodo di Pt (controlettrodo).
- 5.8 - pH-metro (sensibilità = 0.1 unità pH).
- 5.9 - Elettrodo a vetro.
- 5.10 - Termostato ( $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- 5.11 - Micropipette tarate per liquidi (5 - 10  $\mu\text{l}$ ).

5.12 - Agitatore elettromagnetico regolabile ad alta velocità.

## 6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere C.G.S. L'acqua usata per la preparazione delle soluzioni, impiegate nella definizione della curva di calibrazione, deve essere tridistillata.

- 6.1 - Azoto UPP secco, ulteriormente purificato per passaggio in una trappola per la eliminazione delle tracce di ossigeno.
- 6.2 - Carbone attivo in polvere, chimicamente puro, per una eventuale preconcentrazione del campione.
- 6.3 - Trappola contenente HCl e CH<sub>3</sub>COOH glaciale (rapporto 5:1) per la degradazione delle nitrosoammine dopo l'analisi.
- 6.4 - KCl purificato per successive ricristallizzazioni (almeno tre) da H<sub>2</sub>O tridistillata e seccato sotto vuoto.
- 6.5 - HCl 0.1 M per la preparazione della soluzione madre di nitrosoammina.
- 6.6 - Nitrosoderivati commerciali di purezza superiore al 99,9% (controllo della purezza: punto di ebollizione, spettri, etc.) da utilizzare per le operazioni di calibrazione.
- 6.7 - CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> esente da impurezze elettroattive per una eventuale estrazione del nitrosocomposto preconcentrato su carbone attivo.
- 6.8 - Hg puro per polarografia.

## 7. Procedimento

In relazione al composto o ai composti presenti nel campione viene stabilito il potenziale dell'elettrodo di lavoro, misurando la corrente di picco in relazione al metodo applicato. Si effettua il polarogramma della soluzione in esame.

Vengono di seguito riportati i potenziali di picco nelle condizioni sperimentali adottate di alcuni N-nitrosoderivati di particolare interesse ecologico nel campo dell'inquinamento delle acque superficiali (fiumi, canali di irrigazione, falde, ecc.):

Composto	- E <sub>p</sub> (V vs ECS)
Dimetilnitrosoammina (DMNA)	1.020
Metilnitrosoammina (MENA)	1.000
Dietilnitrosoammina (DENA)	0.950
Di-n-propilnitrosoammina (DNPNA)	0.900
Di-iso-propilnitrosoammina (DIPNA)	1.035
Di-n-butilnitrosoammina (DNBNA)	0.840
Di-iso-butilnitrosoammina (DIBNA)	0.975
Di-n-pentilnitrosoammina (DNPNA)	0.765

7.1. - A) Metodo della curva di calibrazione (o di taratura)

- 7.1.1 - Viene preparata una soluzione standard di N-nitrosoderivato  $1 \times 10^{-3}$  M in un elettrolita di supporto costituito da KCl 0.1 M + HCl 0.001 M (pH = 3).
- 7.1.2 - 25 ml del solo elettrolita di supporto vengono introdotti nella cella polarografica termostata a 25 °C insieme con l'elettrodo indicatore di Hg, l'elettrodo di riferimento a calomelano saturo ed il contro elettrodo di Pt.
- 7.1.3 - N<sub>2</sub> UPP (6.1) umidificato viene fatto gorgogliare attraverso la soluzione per 10 minuti.
- 7.1.4 - Viene registrato il polarogramma dell'elettrolita di supporto, mantenendo un flusso di N<sub>2</sub> al di sopra della soluzione, nelle condizioni sperimentali e strumentali specificate al punto 7.1.7.
- 7.1.5 - Aliquote da 5  $\mu$ l della soluzione standard vengono aggiunte successivamente in cella, registrando il polarogramma nelle stesse condizioni sperimentali del punto 7.1.4, previo gorgogliamento di N<sub>2</sub> attraverso la soluzione per 10 minuti.  
Per la costruzione della curva di taratura si consiglia di coprire l'intervallo di concentrazione fino a 150 ppb ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  M).
- 7.1.6 - In corrispondenza del potenziale di picco E<sub>p</sub> si valuta l'altezza del picco (i<sub>p</sub>) rispetto alla corrente di base.  
Tale valore di corrente ( $\mu$ A) è riportato in funzione della concentrazione di nitroso composto, espressa in ppb.
- 7.1.7 - Condizioni sperimentali:
- |   |                           |
|---|---------------------------|
| 7.1.7.1 - Tempo di gocciolamento controllato meccanicamente | t <sub>d</sub> = 2 sec    |
| 7.1.7.2 - Altezza della riserva di Hg                       | h <sub>Hg</sub> = 60.0 cm |
| 7.1.7.3 - Flusso del mercurio                               | m = 4.131 mg/sec          |
| 7.1.7.4 - Intervallo di potenziale esplorato                | -0.5/-1.2 V vs ECS        |
| 7.1.7.5 - Ampiezza dell'impulso                             | $\Delta E$ = 50 mV        |
| 7.1.7.6 - Durata dell'impulso                               | $\tau$ = 50 msec          |
| 7.1.7.7 - Velocità di scansione del potenziale              | $\nu$ = 2 mV/sec          |
| 7.1.7.8 - Sensibilità massima                               | 0.02 $\mu$ A/cm           |
- 7.1.8 - Una volta definita la curva di calibrazione si introducono in cella 25 ml di campione preparati secondo il punto 4 con l'aggiunta di 186 mg di KCl e di 25  $\mu$ l di HCl 1N (soluzione 0.1 M in KCl e 0.001 M in HCl; pH = 3.0).  
Eventualmente per la preparazione di 100 ml di campione (può essere necessario per operare prove ripetute), si devono aggiungere 0.7455 g di KCl e 10  $\mu$ l di una soluzione di HCl 10 N per avere una soluzione del campione 0.1 M in KCl e 0.001 M in HCl con pH = 3.0.
- 7.1.9 - 25 ml del campione preparati come al punto 7.1.8 vengono degasati in cella per 10 minuti con N<sub>2</sub> (6.1) umidificato ed analizzati polarograficamente.
- 7.1.10 - Dalla lettura dell'altezza del picco (i<sub>p</sub>) e dalla curva di taratura si risale alla concentrazione di N-nitrosoderivato nel campione.

7.2 - B) Metodo dello standard interno (o dell'incremento noto)

- 7.2.1 - Si introducono in cella 25 ml di campione preparato secondo il punto 4 con l'aggiunta di 186 mg di KCl e di 25  $\mu$ l di HCl 1 N (soluzione 0.1 M in KCl e 0.001 M in HCl; pH = 3.0).
- 7.2.2 - Si registra il polarogramma nelle condizioni sperimentali del punto 7.1.7 dopo aver degasato per 10 minuti con N<sub>2</sub> (6.1) umidificato.
- 7.2.3 - Si aggiunge direttamente in cella una aliquota di soluzione standard, preparata come descritto nel punto 7.1.1.
- 7.2.4 - Si registra un secondo polarogramma sempre nelle condizioni sperimentali del punto 7.1.7, dopo aver degasato con N<sub>2</sub> per tre minuti.

7.2.5 - La quantità incognita di nitrosoderivato può essere quindi determinata direttamente senza la necessità di ricorrere alla curva di calibrazione.

## 8. Calcoli

### 8.1 - Metodo A

Utilizzando la curva di calibrazione del tipo  $i_p (\mu A) = K \cdot C$  (ppb), dal valore della corrente di picco  $i_{px}$  registrata nel polarogramma del campione, si risale alla concentrazione incognita con metodo numerico o grafico. La pendenza  $K$  della curva di calibrazione dipende dai parametri strumentali e sperimentali (caratteristiche del capillare,  $h_{Hg}$ ,  $t_d$ ,  $\tau$ ,  $\Delta E$ ,  $\nu$ , etc.): nelle condizioni riportate al punto 7.1.7 il suo valore necessario ai fini dell'applicazione del metodo numerico (non di quello grafico) vale  $1.70 \times 10^5 \mu A/mole$ .

### 8.2 - Metodo B

Non necessita della definizione della curva di calibrazione, ma si risale alla concentrazione incognita  $C_x$  attraverso la relazione:

$$i_{px} = \frac{i_{ps}(25 + v)}{C_x 25 + C_s v} C_x$$

dove:

- $C_x$  = concentrazione incognita in ppb del nitrosoderivato nel campione
- $C_s$  = concentrazione in ppb della soluzione standard di nitrosoderivato
- $v$  = volume di soluzione standard aggiunto a 25 ml di soluzione in esame
- $i_{px}$  = valore in  $\mu A$  della corrente di picco osservata nell'analisi del campione
- $i_{ps}$  = valore in  $\mu A$  della corrente di picco osservata nell'analisi del campione dopo l'aggiunta di una aliquota di volume  $v$  di soluzione standard.

## 9. Precisione ed accuratezza

Misure ripetute su una stessa soluzione campione hanno dato risultati in accordo entro il 20% per concentrazioni di nitrosocomposto vicine al limite minimo di rivelabilità.

## Bibliografia

- R. PEDRIALI, G. BORGHESANI, F. PULIDORI, C. BIGHI: *Polarographic reduction of aliphatic N-Nitrosoamines*, Accademia delle Scienze di Ferrara, 47, 1 (1970-71).
- F. PULIDORI, G. BORGHESANI, C. LOCATELLI, R. PEDRIALI, C. BIGHI: *Application of Differential Pulse Polarography to the trace level determination of nitrosamines and to the evaluation of their adsorbability on activated carbon*, 2° Convegno Nazionale di Chimica Analitica, Padova 2-5 ottobre 1979.
- IARC: "Environmental N-Nitroso compounds, Analysis and Formation", IARC Scientific Publications, No 14 - Lyon 1976.
- ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE, *Metodi di campionamento per il controllo delle acque di scarico*, Quad. Ist. Ric. Acque, 11 (1977).

## Appendice

### A) Interferenza da $\text{NO}_2^-$ .

Lo ione  $\text{NO}_2^-$  interferisce specie nel caso di DMNA (Di-metilnitrosoammina).

Per passaggio di  $\text{N}_2$ , attraverso la soluzione campione acidificata con HCl a pH 1 per circa un'ora, si elimina quasi totalmente l'interferenza senza apprezzabile perdita di nitrosocomposto.

### B) Preconcentrazione su carbone

500 ml o più di campione preparato come al punto 7.1.8 vengono messi a contatto per 24 h sotto agitazione con 500 mg di carbone attivato in beuta con tappo a smeriglio. Dopo filtrazione su setto poroso il carbone viene eluito con almeno tre aliquote da 10 ml di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'eluato si può raccogliere direttamente nella cella polarografica contenente un volume noto di elettrolita di supporto (KCl 0.1 M + HCl 0.001 M, pH = 3.0). La fase organica viene evaporata direttamente facendo passare in cella azoto UPP. La soluzione acquosa residua viene analizzata per via polarografica secondo i metodi descritti ai punti 7.1 e 7.2.

### C) Interferenza da metalli

Tra i metalli, e nelle condizioni sperimentali suggerite nel presente metodo (ambiente acido per HCl, pH = 3.0), solo lo Zn ed il Ni, con potenziali di picco rispettivamente di -0.995 V vs ECS e -1.035 V vs ECS interferiscono fortemente con i primi termini della serie omologa delle N-nitrosoammine, che risultano avere potenziali di picco compresi nell'intervallo -0.750 - 1.050 V vs ECS.

L'eliminazione degli eventuali interferenti si può operare introducendo nel campione un eccesso di EDTA (sale sodico dell'acido etilendiamminotetracetico), tale da complessarli totalmente (si consiglia di introdurre nella cella polarografica contenente 25 ml del campione da analizzare 1 ml di una soluzione di EDTA 0.01 M).

Una volta introdotto l'agente complessante si può proseguire nell'analisi secondo quanto descritto nei paragrafi 7.1 e 7.2.

## TUTELA DELLE ACQUE DAGLI INQUINAMENTI: INFORMAZIONI UTILI

Con questa rubrica si intende portare a conoscenza della Comunità scientifica e delle Amministrazioni interessate fatti e notizie attinenti la tutela delle acque dagli inquinamenti

## METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE

Com'è noto i metodi di analisi non sempre possono essere applicati alle acque indipendentemente dalla loro matrice. Spesso la particolare natura chimica e fisica di detta matrice ne limita l'applicazione, per cui è necessario sviluppare nuovi metodi specifici o adattare quelli noti, introducendo particolari accorgimenti. Pertanto nella scelta e nelle operazioni che debbono essere effettuate gli operatori, preposti al controllo, debbono tener conto di questa realtà.

Le acque di mare dal punto di vista del loro controllo analitico risentono degli aspetti di specificità sopra illustrati, tanto da giustificare, nel loro caso, una raccolta di metodi di analisi a sé stante.

Tenuto conto di ciò, sulla base di manuali di provata esperienza e, in certi casi, di lavori scientifici ad hoc, si sta provvedendo alla preparazione di un manuale di metodi di analisi per acque di mare, di sicura affidabilità, comprendente i parametri più significativi per il controllo ambientale. L'insieme di tali parametri è stato anche individuato sulla base delle indicazioni che appaiono nella normativa nazionale (Delibera del Comitato interministeriale per la tutela delle acque dall'inquinamento del 4 febbraio 1977 riguardante "Criteri, metodologie e norme tecniche generali di cui all'art. 2 della legge 10 maggio 1976, n. 319". Supplemento alla Gazzetta Ufficiale n. 48 del 2 febbraio 1977) ed in quella comunitaria (Direttiva del Consiglio 76/160/CEE concernente la qualità delle acque di balneazione. G.U. L 31 del 5.2.1976 e Direttiva del Consiglio 79/933/CEE relativa ai requisiti di qualità delle acque destinate alla molluschicoltura. G.U. L 281 del 10.11.1979).

Il piano dell'opera, in prima approssimazione, da realizzare entro il 1982, è il seguente:

Indicazioni generali	250.1 Zinco	430.1 Tensioattivi
— Campionamento	260.1 Cromo	440.1 Composti organo alogenati
	270.1 Arsenico	
100 Proprietà fisiche	280.1 Argento	500 Saggi biologici e microbiologici
110.1 Trasparenza	290.1 Nichel	
120.1 Temperatura		
130.1 Colore	300 Prodotti inorganici, non metallici	510.1 Coliformi fecali
140.1 Salinità	300.1 Azoto ammoniacale	520.1 Coliformi totali
150.1 Materiale in sospensione	310.1 Azoto nitroso	530.1 Streptococchi fecali
160.1 pH	320.1 Azoto nitrico	540.1 Enterovirus
170.1 Ossigeno disciolto	330.1 Fosforo ortofosfato	
	340.1 Fosforo totale	
200 Metalli	350.1 Silice disciolta	
210.1 Cadmio		
220.1 Mercurio	400 Sostanze organiche	
230.1 Piombo	410.1 Fenoli	
240.1 Rame	420.1 Oli minerali	

N.B. In funzione delle esigenze, che man mano si presenteranno, detto quadro potrà essere soggetto a modifiche ed integrazioni.

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

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A</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	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	—
B-007	Salinità	—	—
B-008	Odore	1972	—
B-009	Torbidità	1972	—
B-010	Ossigeno disciolto	1972	—
<b>Sezione C</b>			
<b>(Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	1981
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	Nichel	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	1981
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	—

(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 per pagamento contro assegno.

## Segue: Indice generale sui metodi analitici per le Acque

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione D</b> (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	1980
D-007	Cianuri	1972	
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silicio	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	
<b>Sezione E</b> (Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto Albuminoide	1972	
E-002	Azoto organico	1972	
E-003	Sostanze oleose totali	1972	
E-004	Oli minerali	—	
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	
E-006	Carbonio organico	1972	
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	
E-009	Pesticidi clorurati	1978	
E-010	Pesticidi fosforati	—	
E-011	Policlorodifenili	—	
E-012	Policloroterfenili	—	
E-013	Tensioattivi non ionici	—	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-019	Tensioattivi anionici	1972	