

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

Luglio 1982

Anno 2 - N. 3

Con questo bollettino 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 bollettino 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.

ERRATA CORRIGE

Nel Notiziario n. 1/2, 1982 a pag. 1 tra gli Autori leggasi Roberto Morabito anziché Roberto Marabito, e a pag. 20 la didascalia della Fig. 6 va completata con la seguente legenda: a) riferimento; b) soluzione di riempimento interna; c) corpo interno; d) membrana dell'elemento sensore.

IPOTESI DI IMPIEGO DEL METODO AL REATTIVO DI FOLIN-CIOCALTEU (F.C.R.) NELLA DETERMINAZIONE DEI FENOLI NELLE ACQUE (1)

C. Carocci (*), T. La Noce (***) e M. Sanna (*)

(*) Laboratorio di Igiene e Profilassi - Roma

(**) Istituto di Ricerca sulle Acque - Roma

Riassunto:

I fenoli presenti in soluzione acquosa reagiscono con il reattivo di Folin-Ciocalteu (F.C.R.) dando luogo a composti la cui assorbanza è misurata alla lunghezza d'onda di 765 nm.

Il metodo è applicabile ad acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione 0,05 ÷ 2 mg/l (come C₆H₅OH).

Summary:

The determination of phenols in water can be based on their reaction with Folin-Ciocalteu reagent (F.C.R.) giving blue colored compounds whose absorbance is measured at 765 nm.

The method can be applied to natural waters and wastewaters in the 0,05 ÷ 2 mg/l concentration range (as C₆H₅OH).

Generalità

Il metodo alla 4-ammino antipirina, contenuto nella raccolta dei metodi analitici dell'I.R.S.A. (C.N.R.), consente la determinazione soltanto di quei fenoli che distillano e che reagiscono con il reattivo in questione. In particolare tale metodo, tra i possibili composti fenolici presenti in un'acqua, permette la determinazione del capostipite fenolo, dei fenoli metasostituiti e di alcuni fenoli parasostituiti (come alogeno-, idrossile-, metossile-derivati; gruppi carbossilici e solfonici, ecc.).

Essendo ormai dimostrato, infine, che detti composti fenolici costituiscono i principali precursori degli alogeno-derivati organici presenti nelle acque, specialmente di quelle sottoposte a clorazione, la loro determinazione diventa sempre più indispensabile.

Si propone pertanto nel seguito, per la determinazione dei composti fenolici totali presenti nelle acque, il metodo di Folin-Ciocalteu, opportunamente modificato.

Tale metodo, consentendo la determinazione di un più ampio spettro di composti fenolici, dovrebbe risultare più rispondente alla dizione di legge, che parla di «fenoli», e pertanto più idoneo al controllo dei valori limite fissati nelle tabelle A e C delle leggi 10.5.1976 n. 319 e 24.12.1979 n. 650.

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

In Appendice vengono riportati schemi (Tab. 1) e dati sperimentali (Tab. 2) a supporto della validità del metodo.

1. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla reazione di riduzione dei complessi tungsto- e molibdo-fosfati ad opera del fenolo che, presente nell'ambiente alcalino nella forma fenato, assume la struttura chinonica.

L'intensità della colorazione (blu), imputabile alle citate molecole eteropolari ridotte, è proporzionale alla concentrazione dei composti fenolici presenti ed è misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 765 nm.

2. Campo di applicazione

Il metodo permette di determinare un gran numero di composti fenolici (idrossi-derivati del benzene e dei suoi nuclei condensati) mono e poli-ossidrilati, in presenza o meno di altri sostituenti.

Il metodo è applicabile ad acque di scarico e naturali per concentrazioni comprese tra 0,05-2 mg/l di C_6H_5OH (v. Appendice, nota 1).

I fenoli presenti in concentrazione superiore possono essere determinati operando opportune diluizioni sul campione da analizzare.

3. Interferenze e cause di errore*

3.1 Interferiscono nella determinazione dei fenoli tutte quelle sostanze che, in generale nelle condizioni della reazione, possono provocare la riduzione del reattivo di Folin-Ciocalteu. Diverse interferenze, in via preliminare, possono essere attenuate o eliminate, considerata la sensibilità del metodo, diluendo il campione da analizzare; altrimenti si può ricorrere ai procedimenti descritti nel seguito.

3.2 I solfiti possono essere eliminati mediante acidificazione del campione, a pH 4, con acido solforico diluito, avendo cura di agitare bene la soluzione.

3.3 I solfuri sono precipitati mediante successive aggiunte di carbonato di piombo in polvere.

3.4 I nitriti, che interferiscono quando sono presenti in concentrazioni elevate, vengono eliminati aggiungendo 0,5-1 ml di una soluzione all'1% di acido solfamminico al campione (100 ml) da analizzare.

3.5 I cianuri, che interferiscono a concentrazioni superiori a 200 mg/l, possono essere precipitati, a pH neutro, con aggiunte successive di una soluzione di nitrato di zinco al 5%.

3.6 I tiosolfati, che interferiscono a concentrazioni elevate, possono essere eliminati mediante ag-

(*) V. Appendice, nota 2

giunta, a pH neutro, di una soluzione di nitrato di argento al 5%. Il precipitato bianco di tiosolfato di argento diviene giallo e poi nero per trasformazione in solfuro di argento.

3.7 Interferisce anche l'acido ascorbico; tuttavia, considerata la sua scarsa stabilità, è improbabile che esso possa essere presente in acque di scarico e superficiali.

3.8 Molti composti di natura fenolica possono essere sottratti alla determinazione in quanto si sciolgono in oli e catrami che, se presenti, vanno eliminati mediante estrazione selettiva con tetracloruro di carbonio in ambiente fortemente basico. In queste condizioni non vengono estratti i fenoli. In pratica si porta il pH dell'acqua in esame a 12,0-12,5 mediante aggiunta di idrossido di sodio in pastiglie e si effettua l'estrazione; successivamente si elimina ogni traccia di tetracloruro di carbonio mediante leggero riscaldamento su bagno maria. Infine si ripristina il pH iniziale.

3.9 Il cloro (riconoscibile dall'odore) ed altri ossidanti devono essere rapidamente rimossi dopo il campionamento altrimenti i composti fenolici, per ossidazione parziale o totale, sfuggono alla determinazione. Il cloro può essere eliminato impiegando una soluzione di tiosolfato di sodio al 20%, tenendo conto comunque che anche questo reattivo, se in eccesso, come già detto in 3.6, interferisce nella determinazione dei fenoli.

4. Campionamento e conservazione del campione

Per il campionamento e la conservazione del campione bisogna operare secondo quanto previsto nel manuale I.R.S.A. «Metodi di campionamento per il controllo delle acque di scarico».

In ogni caso il campione, subito dopo il prelievo, va conservato ad una temperatura non superiore ai 4°C.

Poiché i fenoli in acqua possono essere soggetti anche ad ossidazione biologica è opportuno, a meno che il campione non venga analizzato entro quattro ore, acidificare con cautela (onde evitare possibili sviluppi violenti di CO₂, SO₂, H₂S o altri gas), a circa pH 4, con acido fosforico (H₃PO₄) (6.7) o acido cloridrico (HCl) (6.6) o acido solforico (H₂SO₄) (6.15).

In caso di presenza di composti dello zolfo a numero di ossidazione -2 (H₂S etc.) ad integrazione od in alternativa di quanto previsto ai punti 3.2 e 3.3, aggiungere una soluzione di solfato di rame (CuSO₄·5H₂O) allo 0,1% fino a colorazione leggermente blu o fino a quando cessa la precipitazione del solfuro di rame (CuS). Infine procedere all'analisi entro le 24 ore.

5. Apparecchiature e vetreria

5.1 pH metro;

5.2 Spettrofotometro per misure a 765 nm;

5.3 Cilindri graduati da 100 ml con tappo a smeriglio normalizzato o in teflon;

5.4 Colonne cromatografiche di vetro aventi diametro di 2 cm e altezza di 30 cm.

6. Reattivi

Tutti i reattivi impiegati devono essere puri per analisi. L'acqua indicata nel seguito deve essere distillata e/o deionizzata.

6.1 Soluzione di carbonato di sodio (20%)

Disciogliere all'ebollizione 200 g di carbonato di sodio anidro (Na_2CO_3) in 900 ml di acqua. Raffreddare a temperatura ambiente; aggiungere alcuni cristalli di carbonato di sodio, filtrare dopo 24 ore e portare a volume di 1000 ml in matraccio tarato.

6.2 Reattivo di Folin-Ciocalteu (F.C.R.)

Si può preparare nel seguente modo: in un pallone da distillazione da 2 litri disciogliere 100 g di tungstato di sodio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 25 g di molibdato di sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 700 ml di acqua. Aggiungere 50 ml di acido fosforico all'85% (6.7), 100 ml di acido cloridrico concentrato (6.6) ed alcune palline di vetro e far bollire a ricadere la soluzione per 10 ore. Lasciare raffreddare, lavare il refrigerante con 50 ml di acqua ed aggiungere 150 g di solfato di litio monoidrato (6.16) (*) ed alcune gocce di acqua di bromo (soluzione satura). Far bollire sotto cappa per 15 minuti, lasciar raffreddare. Trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1 litro e diluire a volume con acqua. Filtrare e conservare in bottiglia di vetro scuro. La soluzione appena preparata ha un colore giallo che con il tempo tende a diventare verde; in quest'ultimo caso per ripristinare il colore originale si deve ripetere il trattamento con acqua di bromo prima di utilizzarlo.

Il reattivo sopra descritto (F.C.R.), già pronto, è reperibile anche in commercio (Reattivo per fenoli di Folin-Ciocalteu).

6.3 Soluzioni standard di fenolo. Preparare come segue:

6.3.1 Soluzione concentrata di fenolo (1g/l)

Disciogliere 1 g di fenolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) in acqua, bollita di fresco e raffreddata, e diluire a 1000 ml in matraccio tarato.

La soluzione è stabile per 30 giorni.

6.3.2 Soluzione intermedia di fenolo (10 mg/l) (1 ml = 0,01 mg di $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

Diluire 10 ml della soluzione concentrata (6.3.1) a 1000 ml con acqua bollita di fresco e raffreddata in matraccio tarato. Questa soluzione deve essere preparata giornalmente.

6.4 Idrossido di sodio in pasticche (NaOH).

6.5 Soluzione di solfato di rame pentaidrato (100 g/l)

Disciogliere 100 g di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in acqua e diluire a 1000 ml in matraccio tarato.

6.6 Acido cloridrico conc. (HCl) (d 1,19).

6.7 Acido fosforico conc. (H_3PO_4) (85%).

6.8 Resina scambiatrice cationica tipo fortemente acido. Previamente lavata con acido cloridrico conc. (6.6).

(*) L'aggiunta di solfato di litio serve a prevenire la formazione di precipitati. Inoltre la presenza di ioni solfato migliora la solubilità dei sali complessi.

6.9 *Soluzione di acido solfamnico (1%).*

Disciogliere 1 g di acido solfamnico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) in acqua e diluire a 100 ml.

6.10 *Carbonato di piombo (PbCO_3).*

6.11 *Soluzione di nitrato di argento (5%).*

Disciogliere 5 g di nitrato di argento (AgNO_3) in acqua e diluire a 100 ml.

6.12 *Soluzione di nitrato di zinco (5 g/l).*

Disciogliere 5 g di nitrato di zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) in acqua e diluire a 1000 ml.

6.13 *Tetracloruro di carbonio (CCl_4).*

6.14 *Tiosolfato di sodio (20%).*

Sciogliere 20 g di tiosolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) in acqua e diluire a 100 ml.

6.15 *Acido solforico concentrato (H_2SO_4) (d = 1,84).*

6.16 *Solfato di litio monidrato ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).*

7. Taratura

7.1 Prelevare esattamente 0 - 2 - 4 - 8 - 12 - 16 e 20 ml di soluzione intermedia di fenolo (6.3.2), introdurla in un cilindro graduato da 100 ml (5.3) con tappo e portare a 100 ml con acqua. Si ottengono così soluzioni di concentrazione pari a 0 (bianco) - 0,2 - 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 - 2,0 mg/l di fenolo.

7.2 Aggiungere 2 ml di reattivo di Folin-Ciocalteu (6.2) agitare e dopo 3 minuti aggiungere 5 ml di soluzione di carbonato di sodio al 20% (6.1). Immergere in bagno maria per 15 minuti a 60/70 °C e raffreddare (v. Appendice, nota 3).

7.3 Dopo 15 minuti misurare allo spettrofotometro le assorbanze alla lunghezza d'onda di 765 nm, usando celle da 1 cm e il bianco come confronto.

7.4 Costruire la curva di taratura riportando in ascisse le concentrazioni di fenolo, espresse in mg/l, ed in ordinate i valori di assorbanza delle soluzioni corrispondenti.

8. Procedimento

8.1 Effettuare preliminarmente, se necessario, i trattamenti previsti per l'eliminazione delle sostanze interferenti, secondo i suggerimenti descritti al par. 3.

8.2 Far percolare 150 ml di campione attraverso una colonna cromatografica (5.4) riempita fino ad un'altezza di 10 cm di resina scambiatrice cationica (6.8) (*), scartare i primi 30 ml e raccogliere 100 ml

(*) La resina scambiatrice prima di essere utilizzata dovrà essere preventivamente trattata con 10 ml di acido cloridrico concentrato (6.6) ed eluita diverse volte con acqua.

di campione o un'aliquota diluita a 100 in un cilindro da 100 ml.

Procedere come descritto ai punti 7.2-7.4 (curva di taratura).

9. Calcoli

La concentrazione dei fenoli nel campione è data da:

$$\text{fenoli (mg/l di C}_6\text{H}_5\text{OH)} = \frac{C \cdot 100}{V}$$

C = concentrazione di fenolo, in mg/l, ricavata dalla curva di taratura.

V = volume di campione, espresso in ml, utilizzato per la determinazione.

10. Precisione ed accuratezza

Queste due grandezze verranno precisate quando si disporrà di maggiori dati sperimentali.

Bibliografia

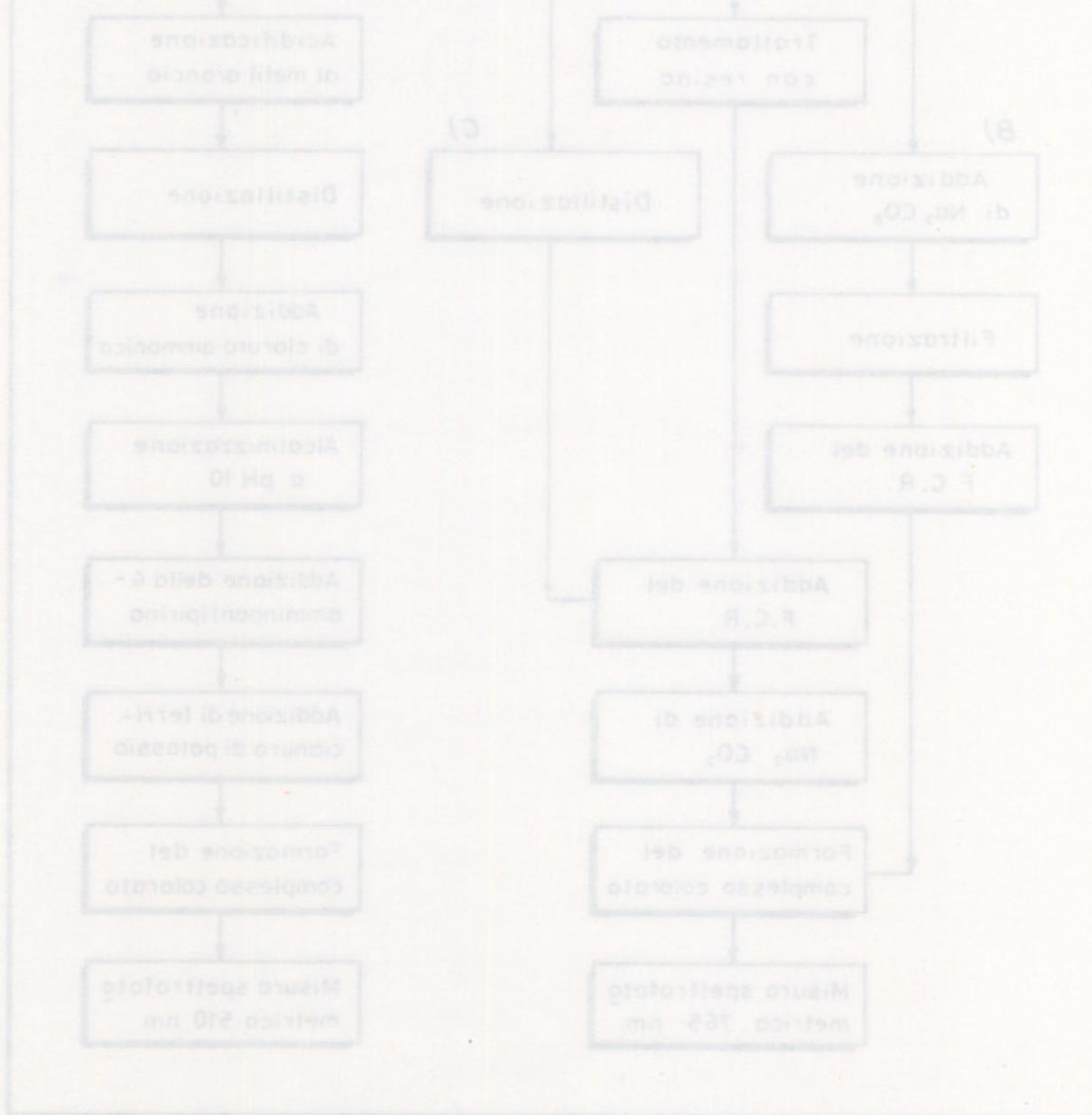
- (1) ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE: «Fenoli distillabili che reagiscono con la 4-ammino antipirina», *Cod. E-014* (Settembre 1979) in: *Metodi Analitici per le Acque (Quad. Ist. Ric. Acque, 11, 1979)*.
- (2) FOLIN, O., e DENIS, W.: «On phosphotungstic-phosphomolibdic compounds as color reagents», *J. Biol. Chem.* 12, 239-243 (1912).
- (3) SINGLETON, V.L. e ROSSI, J.A. Jr.: «Total phenolic content of grape berries during maturation of several varieties», *Am. J. Enol. Vitic.*, 16, 144-158 (1965).
- (4) SINGLETON, V.L.: «Chemistry of Winemaking», *Adv. Chem.*, 137, 184-211 (1974).
- (5) AMERINE, M.A. e OUGH, C.S.: «Phenolic Compounds», in: *Methods for Analysis of Must and Wines* (New York, John Wiley & Sons, 1980), pp. 175-184.
- (6) SANNA, M., PELOSI, N. e LA NOCE, T.: «Possibilità d'impiego del metodo al reattivo di Folin-Ciocalteu nella determinazione dei fenoli nelle acque naturali e di scarico», *III Congresso Nazionale di Chimica Analitica*, Siena, 1980.
- (7) UNICHIM-ACQUE: *Determinazione dei fenoli monovalenti e dei fenoli totali - Metodo spettrofotometrico al reattivo di Folin-Ciocalteu*, *Cod. 21* (1976).
- (8) THE INSTITUTION OF GAS ENGINEERS: «Recommended Analytical Methods for Gas Works and Coke Oven Effluents», *Booklet 1*, (London, 1967).
- (9) MOEBIUS, Ch.H. & GÖRTGES, S.: «Polyphenolbestimmung für die Praxis», *Die Wein-Wissenschaft*, 29, 5, 241-253 (1974).
- (10) GÖRTGES, S.: «Storfactoren bei der Polyphenolbestimmung mit Folin-Ciocalteu - Reagenz (FCR)», *Flüssiges Obst*, 48 (11), 522-523 (1981).

Appendice

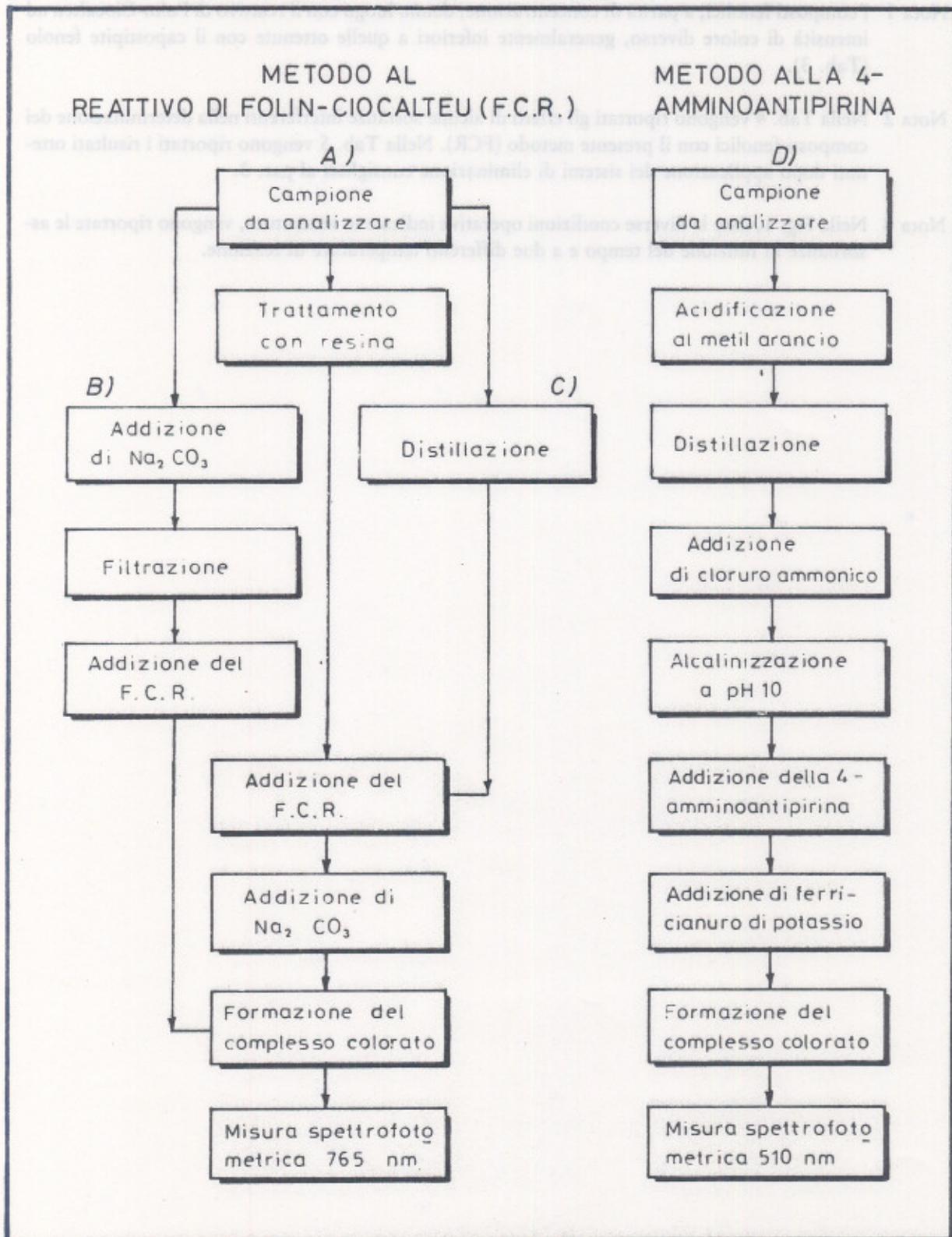
Nota 1 I composti fenolici, a parità di concentrazione, danno luogo con il reattivo di Folin-Ciocalteu ad intensità di colore diverso, generalmente inferiori a quelle ottenute con il capostipite fenolo (Tab. 3).

Nota 2 Nella Tab. 4 vengono riportati gli effetti di alcune sostanze interferenti nella determinazione dei composti fenolici con il presente metodo (FCR). Nella Tab. 5 vengono riportati i risultati ottenuti dopo applicazione dei sistemi di eliminazione consigliati al par. 3.

Nota 3 Nella Fig. 1, date le diverse condizioni operative indicate in letteratura, vengono riportate le assorbanze in funzione del tempo e a due differenti temperature di reazione.



Tab. 1 - Confronto di schemi di procedimenti analitici



Tab. 2 - Recuperi ottenuti con metodi diversi incrementando di 1 mg/l la concentrazione di composti fenolici eventualmente presenti nelle acque analizzate

Metodi impiegati (vedi Tab. 1).

A metodo F.C.R. pretrattando il campione mediante resina scambiatrice;

B metodo F.C.R. pretrattando il campione mediante precipitazione con carbonato di sodio;

C metodo F.C.R. pretrattando il campione mediante distillazione;

D metodo IRSA-CNR alla 4-ammino antipirina.

Composto fenolico addizionato: FENOLO

Tipo di acqua	A	B	C	D
Superficiale	1.19	0.70	0.95	0.99
da Frantoio	0.94	1.19	1.09	0.98
da Distilleria	1.06	1.04	1.21	0.74
da Autolavaggio	1.10	1.05	1.03	1.28
Urbano	0.75	0.93	1.15	0.54

Composto fenolico addizionato: IDROCHINONE

Tipo di acqua	A	B	C	D
Superficiale	1.11	1.04	0.08	0.01
da Frantoio	1.04	1.05	0.08	0.35
da Distilleria	1.10	1.30	0.00	0.08
da Autolavaggio	0.90	0.33	0.11	0.20
Urbano	1.05	1.12	0.07	0.29

Composto fenolico addizionato: ACIDO GALLICO

Tipo di acqua	A	B	C	D
Superficiale	0.60	0.00	0.01	0.00
da Frantoio	0.24	0.11	0.00	0.00
da Distilleria	0.78	0.08	0.37	0.00
da Autolavaggio 1°	0.23	0.38	0.00	0.07
da Autolavaggio 2°	1.77	0.57	0.02	0.13
Urbano	0.82	0.60	0.01	0.00

Quadro riepilogativo dei recuperi medi percentuali dei vari composti fenolici, applicando i quattro metodi di cui sopra.

Metodi	Fenolo	Idrochinone	Acido Gallico
A	100.8	104	74
B	98.2	96.8	29
C	107.2	6.8	6.8
D	90.6	18.5	3.3

Tab. 3 - Concentrazioni riscontrate analizzando soluzioni contenenti 1 mg/l di composto fenolico con il metodo al reattivo di Folin-Ciocalteu (A) e con il metodo alla 4-ammino antipirina (B)

Composto fenolico analizzato	A	B
Fenolo [1-idrossibenzene]	0,98	1,01
Pirocatechina [1,2-diidrossibenzene]	1,03	N.R.(*)
Resorcina [1,3-diidrossibenzene]	1,17	0,4
Idrochinone [1,4-diidrossibenzene]	0,52	0,15
Pirogallolo [1,2,3-triidrossibenzene]	0,75	N.R.
Ac. gallico [ac. 3,4,5-triidrossibenzoico]	0,65	0,13
Miscela: fenolo-ac. gallico-idrochinone	0,75	0,3
2-Amminofenolo	0,55	0,09
3-Amminofenolo	0,96	0,78
4-Amminofenolo	0,67	N.R.
2-Ammino-4-nitrofenolo	0,52	N.R.
2-Ammino-5-nitrofenolo	0,85	0,11
4-Metilamminofenolo (solfato)	0,92	N.R.
α -idrossinaftalene [1-naftolo]	0,57	0,33
β -idrossinaftalene [2-naftolo]	0,65	N.R.
Ac. 4-ammino-3-idrossi-1-naftalensolfonico	0,12	N.R.
1-Idrossidifenile	0,22	0,45
4-Metilestere dell'ac. 4-idrossibenzoico	N.R.	0,14
Ac. salicilico	0,24	N.R.
Sale sodico dell'ac. salicilico	0,24	N.R.
Bis-(2-Idrossi-3,5,6-triclorofenil)-metano [esaclorofene]	0,18	0,46
Ac. tannico	0,62	N.R.

(*) N.R.: nessuna reazione.

Tab. 4 - Concentrazioni di fenolo riscontrate in presenza di solfiti, nitriti e tiosolfati

mg/l di Fenolo presente	mg/l $\text{SO}_3^{=}$ addizionati							
	0	1	3	10	20	30	50	60
0	—	0,02	0,04	0,05	0,06	0,16	1,85	2,12
1	1,0	1,18	1,54	1,88	2,00		3,30	6,8
2	2,0	2,22	2,59		3,51			7,48
3	3,0	3,24				5,22		10,2

mg/l di Fenolo presente	mg/l NO_2^- addizionati							
	0	3	6	10	20	30	40	60
0	—		0,06	0,09	0,12	0,19	0,23	0,34
1	1,0	1,0	1,01	1,05	1,05	1,10		1,20
2	2,0	1,98	1,99		2,06		2,17	
3	3,0	3,01	3,02	3,07		3,12		3,38

mg/l di Fenolo presente	mg/l $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ addizionati							
	0	15	20	35	70	140	210	350
0	—	0,00	0,05	0,11	0,22	0,67	1,15	2,25
1	1,0		1,12		2,50	3,87		7,28
2	2,0	2,02		2,81	3,60		5,73	8,80
3	3,0		3,21		5,10			

mg/l di Fenolo presente	mg/l di sostanze interferenti addizionate contemporaneamente								
	$\text{SO}_3^{=}$	NO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	$\text{SO}_3^{=}$	NO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	$\text{SO}_3^{=}$	NO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$
	20	20	35	60	60	35	60	20	35
0		0,78			0,57				8,57
1		1,43			2,60				
2		4,91							8,88
3		6,20							

Tab. 5 - Effetto delle operazioni consigliate nel metodo (par. 3) al fine di eliminare l'azione delle specie interferenti

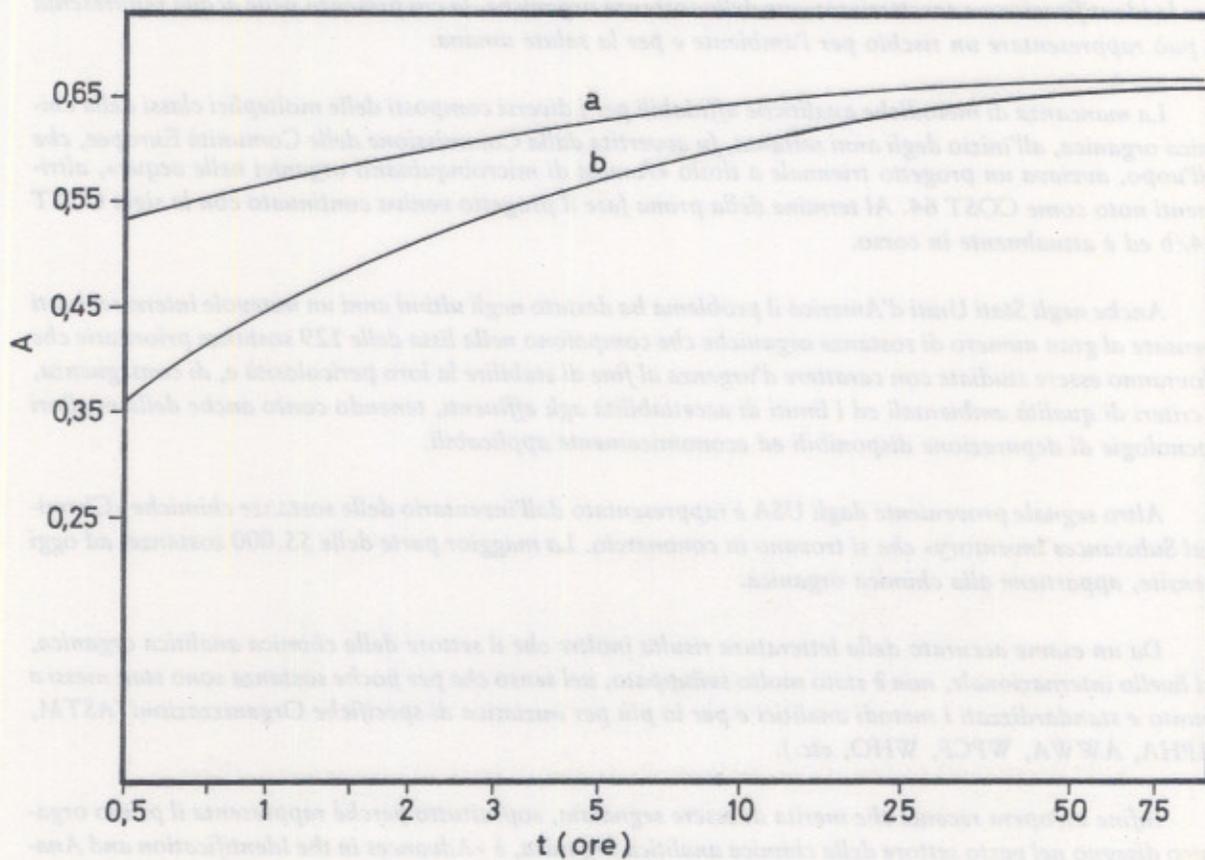
mg/l di Fenolo presente	mg/l $\text{SO}_3^=$ addizionati		
	3	20	60
0	0,00	0,00	0,08
1	0,98	1,05	1,11
2	2,06	2,09	1,89
3	2,92	3,04	3,02

mg/l di Fenolo presente	mg/l NO_2^- addizionati		
	20	30	60
0	0,00	0,00	0,03
1	1,01	0,98	1,06
2	1,97	2,08	2,1
3	3,03	3,12	3,07

mg/l di Fenolo presente	mg/l $\text{S}_2\text{O}_3^=$ addizionati		
	35	70	350
0	0,00	0,07	0,08
1	0,92	0,89	0,91
2	1,58	1,51	1,63
3	2,85	2,63	2,12

mg/l di Fenolo presente	mg/l di sostanze interferenti addizionate contemporaneamente										
	$\text{SO}_3^=$	NO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_3^=$	NO_2^-	$\text{SO}_3^=$	NO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_3^=$	NO_2^-	$\text{SO}_3^=$	NO_2^-	$\text{S}_2\text{O}_3^=$
	20	20	35	60	60	35	60	20	35		
0		0,02			0,09				0,07		
1		0,88			0,81				0,85		
2		1,54			1,45				1,58		
3		2,48			2,29				2,06		

Fig. 1 - Variazione dell'assorbimento del complesso tungsto-molibdo-fosfato formatosi in presenza di fenolo, in funzione del tempo.
a) assorbimenti ottenuti riscaldando preventivamente la soluzione di reazione (0,5 mg/l fenolo) per 15 minuti a 60-70°C a bagnomaria;
b) assorbimenti ottenuti mantenendo a temperatura ambiente la soluzione di reazione (0,5 mg/l fenolo).



INQUINANTI ORGANICI DI INTERESSE ECOLOGICO

Orientamenti e prospettive per l'analisi

a cura di: L. Campanella (*), T. La Noce (**), e A. Liberatori (**)

(*) Istituto di Chimica Analitica - Università di Roma

(**) Istituto di Ricerca sulle Acque - C.N.R. - Roma

Natura del problema

Negli ultimi anni occorre registrare, al livello internazionale, un grosso risveglio nell'attività analitica per la identificazione e caratterizzazione delle sostanze organiche, la cui presenza nelle acque rappresenta o può rappresentare un rischio per l'ambiente e per la salute umana.

La mancanza di metodiche analitiche affidabili per i diversi composti delle molteplici classi della chimica organica, all'inizio degli anni settanta, fu avvertita dalla Commissione delle Comunità Europee, che all'uopo, avviava un progetto triennale a titolo «Analisi di microinquinanti organici nelle acque», altrimenti noto come COST 64. Al termine della prima fase il progetto veniva continuato con la sigla COST 64/b ed è attualmente in corso.

Anche negli Stati Uniti d'America il problema ha destato negli ultimi anni un notevole interesse: basti pensare al gran numero di sostanze organiche che compaiono nella lista delle 129 sostanze prioritarie che dovranno essere studiate con carattere d'urgenza al fine di stabilire la loro pericolosità e, di conseguenza, i criteri di qualità ambientali ed i limiti di accettabilità agli effluenti, tenendo conto anche delle migliori tecnologie di depurazione disponibili ed economicamente applicabili.

Altro segnale proveniente dagli USA è rappresentato dall'inventario delle sostanze chimiche «Chemical Substances Inventory» che si trovano in commercio. La maggior parte delle 55.000 sostanze, ad oggi censite, appartiene alla chimica organica.

Da un esame accurato della letteratura risulta inoltre che il settore della chimica analitica organica, al livello internazionale, non è stato molto sviluppato, nel senso che per poche sostanze sono stati messi a punto e standardizzati i metodi analitici e per lo più per iniziativa di specifiche Organizzazioni (ASTM, APHA, AWWA, WPCF, WHO, etc.).

Infine un'opera recente che merita di essere segnalata, soprattutto perché rappresenta il primo organico disegno nel vasto settore della chimica analitica organica, è «Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water» in 2 volumi, edita da Lawrence H. Keith (Ann Arbor Science Publishers, Inc., The Butterworth Group).

Ciò premesso, traendo lo spunto anche da qualche parametro specifico che compare nelle tabelle allegate alla legge 10.5.1976, n. 319 che detta «norme per la tutela delle acque dall'inquinamento», quale ad esempio i «Solventi organici azotati», con questa rubrica si intende portare un contributo alla chimica ambientale segnalando alcune sostanze (potenziali inquinanti organici) per le quali, di volta in volta, verranno indicate le principali caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche e le principali metodologie analitiche per la loro caratterizzazione, ricavabili dalla letteratura.

N,N - Dimetilformammide (DMF)

Premessa

La dimetilformammide è uno dei solventi più impiegati (si pensi che alla sua proprietà ed ai suoi impieghi è dedicato addirittura un libro, autore R.S. Kittila, ed. Du Pont, di 264 pp., con supplemento di 148 pp.), sia per le sostanze liquide che per quelle gassose nonché per tutte le fibre polimeriche e per gli elettroliti le cui soluzioni, a causa della elevata costante dielettrica della dimetilformammide, sono più o meno conduttrici. Per tutto ciò e per il suo carattere non corrosivo la DMF viene spesso indicata come il solvente organico universale, soprattutto nel caso di solventi poco volatili.

I vapori di DMF per $C > 20 + 50$ ppm (l'intervallo è in relazione ai differenti tempi di contatto) sono dannosi, irritano la pelle, gli occhi e le membrane mucose; per $C > 100$ ppm anche il fegato può subire danni gravi. La manipolazione della DMF richiede pertanto ambiente ventilato, maschere, guanti e lavaggio abbondante nel caso di contatto con la pelle. Attenzione va anche posta ad evitare il contatto della DMF con agenti ossidanti (CrO_3), composti alogenati (Br_2 , CCl_4 , C_6Cl_6) e con nitrati organici e inorganici con i quali reagisce violentemente; con l'aria i limiti di infiammabilità sono a 100° approssimativamente da 2,2 a 15,2% in volume di DMF.

Tab. 1 - Principali proprietà della N,N - Dimetilformammide

$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	CAS Registry Number: 68,12.2 Formula: C_3H_7NO P.M. = 73,09
— colore: debolmente giallo o incolore	
— odore: debole di ammina	
— p.f.: $-61^\circ C$	
— p. eboll.: $153^\circ C$ (a 760 mm Hg)	
— $d_4^{25^\circ C}$: 0,9445	
— $n_D^{25^\circ C}$: $1,4270 + 1,4285$	
— punto lampo: $67^\circ C$ (a vaso aperto)	
— calore combustione: 457,5 cal	
— costante dielettrica: 26,6	
— tensione di vapore a $25^\circ C$: 3,7 mm Hg	
— temperatura di autoaccensione: $833^\circ F$	
— miscibilità: completa con acqua e con i più comuni solventi organici ad eccezione degli idrocarburi aromatici	
— pH di una soluzione 0,5 M in H_2O : ~ 7 (in funzione del grado di impurezze in dimetilammina)	
— Inoltre la DMF deve essere mantenuta lontana da fonti di calore e di fiamma, in presenza delle quali può esplodere.	

Rassegna dei principali metodi per la determinazione della DMF

I metodi comunemente impiegati per la determinazione della dimetilformammide sono la cromatografia (liquida e gassosa), la spettrometria (visibile, infrarosso, di risonanza magnetica nucleare), la spettrometria di massa, la polarografia. In qualche caso i metodi cromatografici si applicano direttamente al campione, in qualche altro richiedono o un'operazione di arricchimento generalmente realizzata mediante estrazione (il più delle volte con cloroformio) o una trasformazione della DMF (generalmente ad acido formico).

I metodi cromatografici sono stati i più impiegati per la determinazione della DMF; sia la cromatografia gassosa che la HPLC come anche le tecniche derivate (cromatografia a fasi invertite, cromatografia di scambio ionico, cromatografia capillare) sono descritte in letteratura come tecniche particolarmente idonee alla determinazione della DMF.

I rilevatori richiesti sono del tipo a cattura di elettroni essendo i composti determinati o la DMF come tale o suoi derivati o il derivato pentafluorofenile dell'acido.

I riferimenti bibliografici di maggiore interesse in questo settore risultano essere gli Atti del secondo Simposio Europeo sull'analisi dei microinquinanti organici nell'acqua (Killarney, Novembre 17-19, 1981) ed inoltre Anal. Chem. 52, 1002A (1980) e 46, 1912 (1974); Unichim., Metodo per la determinazione della DMF nell'ambiente di lavoro; Chemical Abstracts, vol. 87 n. 106786 e 161237, vol. 88, n. 58012 e 137535, vol. 90 n. 161748, vol. 92 n. 145068, vol. 93 n. 126464.

La spettrometria nel visibile impiega sostanzialmente due metodi: il primo è basato sulla formazione di una colorazione rossa allorché la DMF viene fatta reagire con cloridrato di idrossilammina, riscaldando per 40' a 40°C ed aggiungendo poi acido nitrico ed una soluzione satura di solfato ferroso ammonico (Chemical Abstracts, vol. 89, n. 220391 — lavoro originale russo); il secondo (Fresenius, Z. Anal. Chem. 289, 285 (1978)) invece si basa sulla determinazione a 420 nm dell'ossido di carbonio sviluppato per reazione della DMF con il sale di Na ed Ag della carbossibenzenzolfonammide, dopo trattamento del campione con H₂SO₄ a 100°C. Di entrambi i metodi risulta faticoso determinare, attraverso le informazioni reperibili in letteratura, le condizioni operative. La spettroscopia i.r. è largamente impiegata e l'assorbimento più selettivo nei confronti di possibili interferenze viene misurato a $\nu = 3500$ e 3400 cm^{-1} .

La spettrometria NMR è potenzialmente lo strumento analitico più selettivo ma richiede apparecchiature assai costose; ove si disponga di modelli più economici interviene il fatto che con essi la tecnica non consente limiti minimi di rivelabilità inferiore a 50 ppm, che risulta un valore troppo elevato per le esigenze sanitarie e la protezione ambientale. Comunque informazioni dettagliate sulle applicazioni di questa tecnica all'analisi della DMF sono fornite nei lavori di Conti e coll. (Ric. Sci. 35, (II-1) (1965) e 36, 1205 (1966); Helv. Chim. Acta 50, 603 (1967).

La spettrometria di massa, sia pure con i limiti della strumentazione non di facile disponibilità, si avvia a divenire il metodo più attendibile per la determinazione della DMF; in tal senso tale composto comparirà fra quelli inseriti nel primo atlante di dati massaspettrometrici per l'analisi di inquinanti organici nelle acque (R. Ugo: Analisi Chimica Strumentale, Ed. Scientifica Guadagni; Atti del Secondo Simposio Europeo sulla Analisi dei Microinquinanti Organici nelle Acque, Killarney, Novembre 17-19, 1981) La frammentazione utilizzata è quella in $\text{HCONR}_2 \xrightarrow{+H} \text{O} \equiv \text{C-NR}_2 \leftrightarrow \text{O} = \text{C} = \text{NR}_2$

Infine la polarografia, sia nella versione classica che soprattutto in quella con opportuna modula-

zione della tensione applicata, ha trovato impiego nell'analisi della DMF. La scelta delle condizioni sperimentali è stata oggetto di numerosi studi; sostanzialmente si può concludere sull'opportunità di determinazioni, sia dirette che attraverso la formazione di complessi, in soluzione di tampone citrico e di EDTA, per eliminare le interferenze metalliche (Commission of the European Communities - Analysis of Organic Micropollutants in Water. Proceedings of the Second European Symposium, Killarney (Ireland), 17-19 Novembre 1981).

Sezione A (Oltre quaranta)		Sezione B (Trasmissione di potenza fino a cinque Watt)		Sezione C (Trasmissione di onde e di onde metaboliche)	
1971	A-001	1971	B-001	1971	C-001
1971	A-002	1971	B-002	1971	C-002
1971	A-003	1971	B-003	1971	C-003
1971	A-004	1971	B-004	1971	C-004
1971		1971	B-005	1971	C-005
1971		1971	B-006	1971	C-006
1971		1971	B-007	1971	C-007
1971		1971	B-008	1971	C-008
1971		1971	B-009	1971	C-009
1971		1971		1971	C-010
1971		1971		1971	C-011
1971		1971		1971	C-012
1971		1971		1971	C-013
1971		1971		1971	C-014
1971		1971		1971	C-015
1971		1971		1971	C-016
1971		1971		1971	C-017
1971		1971		1971	C-018
1971		1971		1971	C-019
1971		1971		1971	C-020
1971		1971		1971	C-021
1971		1971		1971	C-022
1971		1971		1971	C-023
1971		1971		1971	C-024
1971		1971		1971	C-025

(segue)

[*] I nuclei analizzati in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Via dei Trovati, 12 - 00185 Roma (Tel. 49815111). La spedizione delle ristampe per pagamento postale è gratuita.

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	—	
A-002	Tecniche analitiche	—	
A-003	Metodi di campionamento	1977	—
A-004	Errori di misura	1972	
Sezione B (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	
B-007	Salinità	—	
B-008	Odore	1972	
B-009	Torbidità	1972	
Sezione C (Determinazione di metalli e di specie metalliche)			
C-001	Alluminio	1972	1981
C-002	Argento	1972	
C-003	Arsenico	1972	
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 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 del manuale 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
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
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	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silicio	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	
Sezione E (Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto albuminoideo	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	1982
E-009	Pesticidi clorurati	1976	—
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	—	
E-017	Solventi organici azotati	—	
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
E-019	Tensioattivi anionici	1972	
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	

