

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

Metodi analitici

per le acque

notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 5 - N. 2

Aprile-Giugno 1985

- Determinazione del solfato nelle acque mediante potenziometria, spettrofotometria uv e assorbimento atomico (L. Campanella, E. Cardarelli, G. De Angelis, A.L. Magri e M. Tomassetti)
- Azione Concertata COST 641 - Microinquinanti organici nell'ambiente acquatico - Gruppo di Lavoro 1 «Metodologie analitiche e trattamento dei dati» - Workshop di Roma, 27-29 Marzo 1985 (A. Liberatori)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»

- *Determination of sulphate in water by potentiometry, uv spectrophotometry and atomic absorption spectrometry* (L. Campanella, E. Cardarelli, G. De Angelis, A.L. Magri and M. Tomassetti)
- *Concerted Action COST 641 - Organic Micropollutants in Aquatic Environment - Working Group 1 «Analytical Methodologies and data treatment» (Workshop of Rome, March 27-29, 1985) (A. Liberatori)*
- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.

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

Con questo Notiziario trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nei settori dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro.

NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.

2. I testi dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.

3. Il materiale illustrativo deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.

4. La Bibliografia sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro.

La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro.

Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

DETERMINAZIONE DEL SOLFATO NELLE ACQUE MEDIANTE POTENZIOMETRIA, SPETTROFOTOMETRIA uv E ASSORBIMENTO ATOMICO (*) (**)

L. Campanella, E. Cardarelli, G. De Angelis, A.L. Magrì, M. Tomassetti
Dipartimento di Chimica Università di Roma «La Sapienza»

Riassunto

Sono stati sviluppati tre diversi metodi per il dosaggio del solfato nelle acque. Uno dei metodi effettua la determinazione, mediante titolazione potenziometrica, utilizzando un elettrodo a membrana solida, selettivo verso il Pb^{2+} ; un secondo metodo prevede la precipitazione del solfato di piombo e quindi la determinazione spettrofotometrica del complesso piombo-EDTA; il terzo metodo la precipitazione del solfato di bario ed il dosaggio del bario in eccesso mediante assorbimento atomico. È stato effettuato un confronto sperimentale di questi metodi sulla base delle caratteristiche di precisione ed accuratezza ottenute.

Summary

Three different methods for the determination of sulphate in water are proposed: the first one, based on the employment of a solid membrane electrode selective to lead ion, as indicating in a potentiometric titration of sulphate with lead; the second one on the spectrophotometric determination of lead-EDTA complex following the dissolution, by EDTA solution, of lead sulphate obtained by addition of a lead solution to sulphate solution; the third one, based on the atomic absorption determination of excess barium, after precipitation of barium sulphate. A comparison of these methods, in terms of accuracy and precision, is also performed.

Introduzione

Il solfato può trovarsi nelle acque proveniente sia da processi di degradazione di proteine e altro materiale organico che da scarichi industriali. Gli scarichi maggiormente ricchi in solfato sono quelli provenienti dalle concerie, dalle fabbriche di produzione di cloruri ed ipoclorito di calcio, magnesio, sodio, potassio, dalle industrie della pirite. Per acque di approvvigionamento domestico il solfato non deve superare il limite di 250 mg/L, oltre il quale può dare luogo a disturbi gastrointestinali, specie se combinato con il sodio o il magnesio. I disturbi sono dovuti a variazioni di pressione osmotica alle pareti intestinali e va-

(*) Lavoro eseguito con il supporto finanziario del C.N.R.

(**) Presentato al Convegno: «Incontri di Chimica Analitica dell'Ambiente», Problematiche analitiche dell'ambiente acquoso, (Genova) 23-24/5/1983.

riazioni di equilibri ionici nel sangue e nei fluidi del corpo. Tali disturbi tendono peraltro a ridursi con il progressivo adattamento. Sebbene il solfato non sia considerato un serio problema, nella maggior parte dei casi lo può divenire in presenza di batteri che riducono il solfato a solfuro, essenzialmente pericoloso sotto tre differenti aspetti: precipitazione di solfuri insolubili con conseguente torbidità, formazione di acido solfidrico e ossidazione di quest'ultimo.

I problemi concernenti il dosaggio sono in genere connessi alla concentrazione del solfato nel campione da sottoporre ad analisi, ed all'effetto della matrice sul metodo di analisi scelto (interferenze): ad esempio dosare concentrazioni elevate di solfato nelle acque di scarico di un'industria cartaria presenta problemi completamente diversi da quelli che si incontrano nel dosaggio del solfato in una buona acqua potabile (limite di accettabilità 100 mg/L) od in particolari campioni con concentrazioni ancora inferiori.

Per questi motivi è perciò sicuramente giustificato il grande numero di metodi proposti in letteratura, che utilizzano le tecniche analitiche più diverse: da quelle più usuali quali la gravimetria (1), la spettrofotometria (2,3), la potenziometria (4,5), la turbidimetria (6), a quelle più sofisticate quali la spettroscopia di emissione molecolare (7) o la spettroscopia laser Raman (8).

È in questa ottica che si inquadra la nostra ricerca: fornire cioè metodi alternativi per il dosaggio dell'ione solfato, basati su tecniche largamente diffuse (spettrofotometria, potenziometria, assorbimento atomico) e quindi disponibili in qualsiasi laboratorio; particolare attenzione è stata posta ai problemi della sensibilità, della precisione, dell'accuratezza, non disgiunte dalle caratteristiche di rapidità, semplicità, specie interferenti e costo dell'analisi.

Dosaggio potenziometrico

La titolazione potenziometrica diretta del solfato è un problema analitico di grande interesse al quale un notevole contributo è venuto dall'impiego dell'elettrodo a membrana, sensibile allo ione piombo, costituito da una membrana di sali insolubili di piombo dispersi in una matrice di polietilene (9).

Fino all'introduzione di questo elettrodo tutti i tentativi di titolazione diretta risultavano affetti da inconvenienti di varia natura, generali e specifici. L'impiego di indicatori è sconsigliato dalle interferenze; quello di un elettrodo a membrana eterogenea, che sfrutta la reazione del solfato con il cloruro di bario, dalla estrema sensibilità dell'elettrodo stesso allo ione cloruro; l'individuazione amperometrica del punto finale, dalla necessità di operare in assenza di ossigeno.

Tuttavia a causa della solubilità relativamente alta del solfato di piombo in acqua, è necessario operare in solvente parzialmente acquoso: l'esame della bibliografia (4,10,11) orienta per la scelta di acqua/diossano 1:1 ($K_{so} = 1 \cdot 10^{-14}$) ed acqua/metanolo 1:3 ($K_{so} = 1 \cdot 10^{-11}$). Nel caso del sistema solvente acqua/diossano, sebbene esso appaia più favorevole dal punto di vista della solubilità, tuttavia è risultato che esso compromette il normale comportamento dell'elettrodo, probabilmente a causa dell'interazione della membrana con i prodotti di degradazione del diossano, nel corso della titolazione. Tra le possibili miscele acqua/diossano, quella al 50% è risultata tuttavia la migliore; concentrazioni maggiori di diossano rendono instabile l'elettrodo; concentrazioni minori, incrementando la solubilità del solfato di piombo, provocano un salto di potenziale, in corrispondenza del punto finale, troppo modesto. Le titolazioni richiedono nelle miscele acqua/diossano un tempo relativamente lungo per la stabilizzazione dell'elettrodo e soltanto per concentrazioni di solfato maggiori di $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L si può operare con sistemi automatici. La precisione risulta pari al 4% (SD%) e l'inaccuratezza $\approx 5\%$. Nel caso del sistema solvente acqua/metanolo, il rapporto 1:3 in volume è risultato il migliore, ai fini della massima riproducibilità e della possibilità di ridurre al minimo i fenomeni di soprasaturazione e coprecipitazione, ma anche al fine di ottenere il maggior salto di potenziale all'equivalenza. In queste condizioni operative sono risultate, la precisione pari al 3% (SD%) e l'inaccuratezza $\approx 2\%$, inoltre, l'elevata velocità con cui in questa miscela l'elettrodo raggiunge l'equilibrio permette l'impiego dell'autoburetta (flusso = 0,1 mL/s) anche

a concentrazioni di solfato minori di $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Sono state quindi esaminate le interferenze nel solvente acqua-metanolo 1 : 3. Si è osservato quanto segue: rame (II), mercurio (II), argento (I) devono essere assolutamente assenti in considerazione delle elevate costanti di selettività dell'elettrodo nei loro confronti. Il calcio (II), presente generalmente nelle acque in concentrazioni maggiori di $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, provoca un arretramento del punto finale ed uno spostamento dei potenziali verso valori più elevati; se poi il calcio è presente ad una concentrazione 10 volte maggiore di quella del solfato, il punto di flesso della curva non è più individuabile. Anioni che reagiscono con il titolante devono essere assenti: il fosfato provoca un errore percentuale che è dell'ordine di grandezza del 30% per un rapporto molare solfato/fosfato 1 : 0,5; cloruro, nitrato e idrogenocarbonato interferiscono se presenti in concentrazione 10 volte maggiore di quella del solfato. Nella Fig. 1 viene mostrata l'interferenza del cloruro su una tipica curva di titolazione.

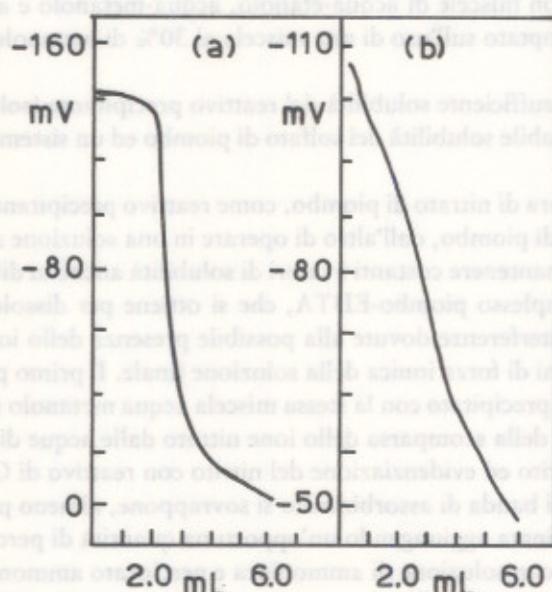


Fig. 1 - Curve di titolazione in acqua-metanolo (1 : 3). Curva a) $\text{SO}_4^{2-} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L; $V_0 = 25$ mL. Curva b) con aggiunta di $\text{NaCl } 2 \cdot 10^{-1}$ mol/L.

L'EDTA interferisce già se in rapporto molare 1 : 1 con il solfato. I tensioattivi anionici (tipo «Arco-pal») non interferiscono oltre il 4%, per concentrazioni in peso comprese tra 0,01 e 1%.

I cationi interferenti possono essere eliminati mediante preventivo trattamento con un H-scambiatore; per quanto riguarda il calcio si può minimizzare l'interferenza anche titolando molto lentamente ($1 \div 2$ mL/min), o operando in presenza di un tampone di forza ionica (con NaClO_4 0,05 mol/L il calcio viene risentito solo se presente in concentrazione maggiore di 4 volte quella del solfato; con NaClO_4 0,1 mol/L è compatibile un rapporto molare solfato/calcio pari a 1 : 15). Il cloruro può essere eliminato mediante scambio ionico su resina cationica in forma Ag^+ . L'interferenza dello ione idrogenocarbonato può essere eliminata titolando ad un pH (apparente) tra 3 e 4, mentre, in sua assenza, la titolazione può essere eseguita tra 3 e 6,5 (al di sotto di pH (app.) ≈ 3 la membrana dell'elettrodo tende a passare in soluzione ed aumenta la solubilità del solfato di piombo, così come, al di sopra di pH (app.) $\approx 6,5$, si risente l'azione degli ioni idrossido sullo ione piombo). L'interferenza delle sostanze organiche

può essere minimizzata o eliminata mediante mineralizzazione preventiva con una opportuna miscela ossidante.

Dosaggio spettrofotometrico

Il metodo spettrofotometrico proposto si basa sulla precipitazione del solfato di piombo, sua separazione per filtrazione e sua successiva dissoluzione con EDTA, dosaggio spettrofotometrico del complesso formatosi a $\lambda = 242 \text{ nm}$ (12). Particolare attenzione è stata posta, da un lato nella determinazione delle migliori condizioni per una precipitazione quantitativa del solfato di piombo, dall'altro nell'eliminazione di eventuali interferenze nella misura spettrofotometrica. Per ridurre la solubilità del solfato di piombo, dopo diverse prove condotte con miscele di acqua-etanolo, acqua-metanolo e acqua-diossano, a diversi valori del pH (apparente), si è optato sull'uso di una miscela al 30% di metanolo-acqua ad un pH (apparente) $\approx 3,5$.

In tal modo si ottiene una sufficiente solubilità del reattivo precipitante (soluzione acquosa satura di nitrato di piombo), una trascurabile solubilità del solfato di piombo ed un sistema solvente stabile e meno tossico del diossano.

L'uso di una soluzione satura di nitrato di piombo, come reattivo precipitante, consente da un lato di ridurre la solubilità del solfato di piombo, dall'altro di operare in una soluzione a forza ionica sufficientemente tamponata in modo da mantenere costanti i valori di solubilità anche in differenti matrici. Il dosaggio spettrofotometrico del complesso piombo-EDTA, che si ottiene per dissoluzione del precipitato di solfato di piombo, risente di interferenze dovute alla possibile presenza dello ione nitrato, all'eccesso di EDTA e alle eventuali variazioni di forza ionica della soluzione finale. Il primo problema è risolubile mediante un accurato lavaggio del precipitato con la stessa miscela acqua metanolo in cui è stata effettuata la precipitazione, con il controllo della scomparsa dello ione nitrato dalle acque di lavaggio, mediante spot test (riduzione del nitrato a nitrito ed evidenziazione del nitrito con reattivo di Griess); l'interferenza dovuta all'eccesso di EDTA, la cui banda di assorbimento si sovrappone, almeno parzialmente, a quella del complesso in esame, viene eliminata aggiungendo un'opportuna quantità di perclorato di bario e tamponando la soluzione a pH ≈ 10 con soluzione di ammoniaca e perclorato ammonico; in queste condizioni gli ioni Ba^{++} complessano l'eccesso di EDTA, con relativo shift ipsocromico della banda di assorbimento, che non interferisce nella misura dell'assorbanza a $\lambda = 242 \text{ nm}$ (v. Fig. 2) senza tuttavia spostare il Pb^{++} dal complesso con lo stesso chelante, a causa della forte differenza di stabilità dei complessi che il Pb^{++} ed il Ba^{++} formano con l'EDTA (costante condizionale di formazione del complesso $\text{Pb}(\text{II}) - \text{EDTA} \approx 6 \cdot 10^{14}$; del complesso $\text{Ba}(\text{II}) - \text{EDTA} \approx 2 \cdot 10^7$); l'aggiunta del tampone di pH consente inoltre di avere una forza ionica sufficientemente tamponata nella soluzione finale. Operando in queste condizioni sperimentali è stata verificata la linearità di risposta per campioni contenenti da 5 a 50 mg/L di solfato, (volume campione = 15 ml) senza alcuna necessità di preconcentrazione del campione, con una deviazione standard relativa percentuale inferiore al 3,5% ed una inaccuratezza (%) dello stesso ordine o inferiore.

Le sole interferenze al metodo sono dovute alla eventuale presenza di anioni che formano sali poco solubili con lo ione Pb^{++} , quali: cloruro (per concentrazioni $> 500 \text{ mg/l}$), cromato (per concentrazioni $> 0,5 \text{ mg/L}$ come cromo), ossalato (per concentrazioni $> 20 \text{ mg/L}$), fosfato (per concentrazioni $> 1,6 \text{ mg/L}$ come fosforo). In questi casi è necessario un pretrattamento del campione per l'eliminazione della specie interferente (p. es. scambio ionico su resina cationica in forma Ag^+ per l'eliminazione dello ione cloruro; reazioni redox per l'eliminazione di cromato ed ossalato etc.).

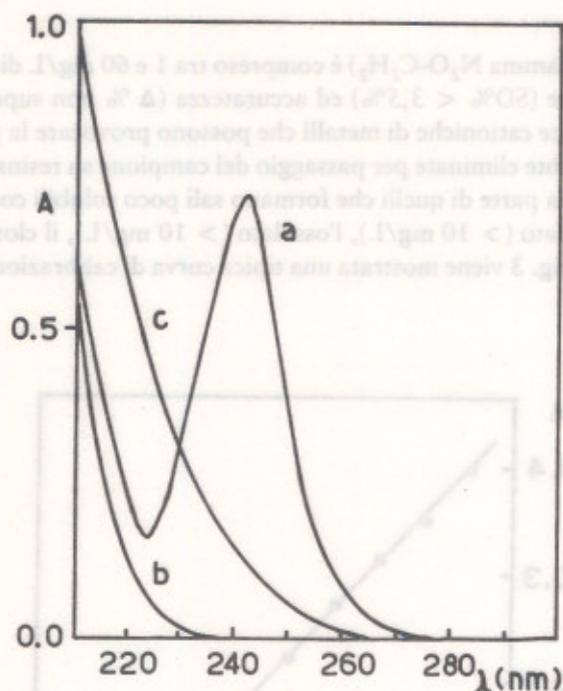


Fig. 2 - Spettri di assorbimento in tampone a pH = 10; a) complesso Pb (II) - EDTA $7,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L.; b) complesso Ba (II) - EDTA $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.; c) EDTA $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Gli spettri sono stati effettuati con celle da 1 cm, contro un bianco costituito dalla soluzione tampone a pH = 10.

Dosaggio tramite assorbimento atomico

Anche la determinazione del solfato tramite spettrofotometria di assorbimento atomico avviene sulla base della reazione di precipitazione dello ione solfato con un metallo pesante quale piombo o bario (13,14).

Il metodo qui preso in considerazione prevede la precipitazione del solfato come $BaSO_4$ mediante aggiunta di una quantità nota di bario in eccesso ed il successivo dosaggio del bario rimasto in soluzione. La scelta del bario come catione precipitante è da preferire a quella del piombo perché, a parità di limite di rivelabilità in assorbimento atomico con fiamma (ca. 0,1 mg/L), il bario, in una fiamma N_2O -acetilene, non presenta interferenze, mentre l'assorbimento atomico del piombo può essere notevolmente inibito dalla presenza di anioni quali fosfato, carbonato, ioduro, fluoruro e acetato.

Il metodo è molto semplice e di facile manualità e non prevede molte manipolazioni del campione (occorre soltanto acidificare, aggiungere il reattivo precipitante, portare a volume e quindi, a precipitazione avvenuta e dopo filtrazione, leggere l'assorbimento atomico del bario rimasto in soluzione). L'unico inconveniente può essere rappresentato dal fatto che è prevista un'attesa di almeno 10-12 ore per la completa precipitazione; se si considera però che questo tempo morto di solito lo si fa coincidere con la notte, questo svantaggio viene ad essere minimizzato.

L'intervallo di concentrazione utile per l'analisi, nelle condizioni sperimentali in cui è stato provato il metodo (acidità = 0,02 N in HCl; tempo di precipitazione = 12 ore; concentrazione reattivo precipitante = 200 mg/L come bario; volume campione = 10 mL contenenti non più di 60 mg/L di SO_4^{2-} ; lunghezza

d'onda di lettura 553,5 nm; fiamma $N_2O-C_2H_2$) è compreso tra 1 e 60 mg/L di SO_4^{2-} ; in questo intervallo si ottengono buona precisione ($SD\% < 3,5\%$) ed accuratezza ($\Delta\%$ non supera il 2%). Per quanto riguarda le eventuali interferenze cationiche di metalli che possono provocare la precipitazione del solfato, queste possono essere facilmente eliminate per passaggio del campione su resina a scambio ionico. Tra gli anioni si hanno interferenze da parte di quelli che formano sali poco solubili con il bario: tra questi interferiscono in particolare il fosfato (> 10 mg/L), l'ossalato (> 10 mg/L), il cloruro (> 2000 mg/L) ed il cromato (> 2 mg/L). Nella Fig. 3 viene mostrata una tipica curva di calibrazione ottenuta nelle condizioni sperimentali descritte.

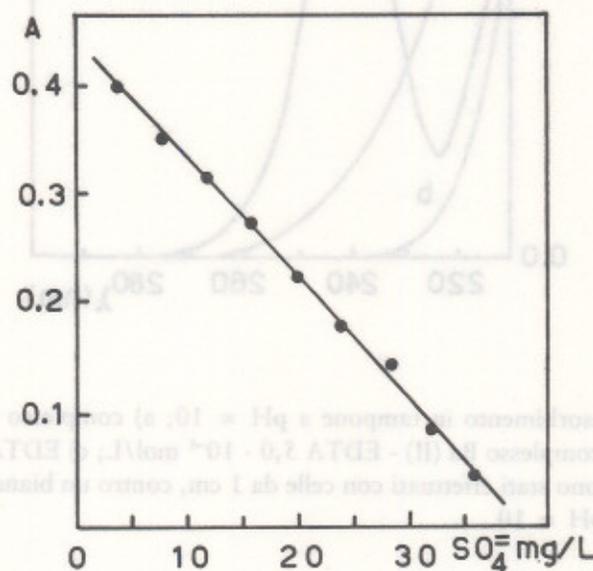


Fig. 3 - Curva di calibrazione ottenuta con soluzioni standard di SO_4^{2-} ; pH di lavoro = 2 per HCl; tempo di precipitazione 12 ore. Le letture dell'assorbimento atomico del bario sono state effettuate in fiamma N_2O -acetilene ad una lunghezza d'onda di 553,5 nm.

Conclusioni

Nella Tab. 1 sono confrontati i risultati sperimentali ottenuti in una serie di ripetute determinazioni di solfato, effettuate con i tre metodi descritti. La differenza tra i valori trovati e quelli nominali permette di valutare l'accuratezza dei diversi metodi, mentre la loro precisione è determinata dalle SD riportate nella tabella. Naturalmente la scelta di uno di questi metodi, rispetto agli altri, non può essere eseguita soltanto in base alle caratteristiche di precisione ed accuratezza, del resto non molto differenti per i diversi metodi, come risulta dalla Tab. 1, ma anche sulla base delle concentrazioni di solfato nel campione da determinare, del tipo di matrice su cui si effettua la determinazione e dei possibili interferenti presenti. Infine non possono essere trascurate le diverse caratteristiche dei metodi esaminati, relativamente al tempo di analisi, alla semplicità operativa, alle apparecchiature disponibili, anche in relazione ai costi sensibilmente diversi di queste ultime.

Tab. 1 - Precisione ed accuratezza ottenute nella determinazione del solfato mediante assorbimento atomico, spettrofotometria uv, potenziometria

Valore nominale della concentrazione del solfato (come mg/L di SO_4^{2-})	concentrazione di solfato trovata sperimentalmente \pm deviazione standard (come mg/L di SO_4^{2-})			
	Mediante assorbimento atomico	Mediante metodo spettrofotometrico (UV)	Mediante metodo potenziometrico	
			Solvente acqua + diossano (1 + 1)	Solvente acqua + metanolo (1 + 3)
3,85			3,64 \pm 0,1 (5)	3,92 \pm 0,1 (5)
5,00		5,18 \pm 0,1 (5)		
6,38		6,47 \pm 0,2 (4)		
6,64	6,60 \pm 0,2 (6)			
7,70			7,72 \pm 0,3 (5)	
9,60				9,60 \pm 0,2 (5)
19,1		19,0 \pm 0,5 (5)		
19,9	19,8 \pm 0,6 (6)			
25,0		24,8 \pm 0,5 (6)	24,7 \pm 0,5 (5)	24,6 \pm 0,6 (5)
33,2	33,1 \pm 0,6 (6)			
46,5	46,9 \pm 0,8 (6)			
50,0		50,0 \pm 0,1 (4)	49,7 \pm 0,7 (5)	49,6 \pm 0,8 (5)
59,8	60,9 \pm 1,3 (6)			
76,8			75,9 \pm 0,8 (5)	
96,0				95,0 \pm 1,5 (5)
192			190 \pm 3,0 (5)	190 \pm 2,0 (5)

Il numero delle determinazioni è riportato tra parentesi.

Materiali ed apparecchiature

Tutti i reattivi utilizzati erano analiticamente puri. Le soluzioni standard di solfato di potassio sono state ottenute solubilizzando, in fissati volumi di acqua distillata e deionizzata, quantità pesate di K_2SO_4 (purezza $\geq 99,98\%$, preventivamente essiccato a 105°C). I dettagli operativi riguardanti materiali e metodi sono riportati in precedenti lavori (9,12,14).

Per il metodo potenziometrico si è fatto uso di un potenziometro Orion, modello 901 e di un elettrodo a piombo, del tipo a membrana solida eterogenea (80% di una miscela di Ag_2S e PbS (1 : 1 p/p) e 20% di polietilene) prodotto dalla Amel (Milano). Per il metodo spettrofotometrico, di uno spettrofotometro Perkin-Elmer, modello 320, con celle di quarzo da 1 cm. Per il dosaggio mediante assorbimento atomico di un apparecchio Instrumentation Laboratory, modello 151.

Bibliografia

(1) ASTM (1978): «Annual book of ASTM standards», part 31.

(2) R.J. BERTOLACCINI, J.E. BARNEY, (1958): Anal. Chem., 30, 202.

(3) I.T. SUTHERLAND, (1966): Clin. Chim. Acta, 14, 554.

(4) J.W. ROSS, M.S. FRONT, (1969): Anal. Chem., 41, 967.

(5) M. MASCINI, (1973): Analyst, 98, 325.

(6) APHA, (1975): «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater», 14th Ed.,

(7) K. DOEFFER, D. BENSE, J. MARKERT, (1979): Jena Rev., 24, 219.

(8) K.M. CUNNINGAM, M.C. GOLDBERG, E.R. WEINER, (1977): Anal. Chem., 49, 70.

(9) L. CAMPANELLA, M. TOMASSETTI, G. D'ASCENZO, G. DE ANGELIS, R. MORABITO, L. SORRENTINO, (1983): J. Pharm. Biomed. Anal., 1, (2), 163; L. CAMPANELLA (1983) CNR - IRSA «Metodi analitici per le acque», Notiziario, 3 (4), 67.

(10) A. HULANICKI, R. LEWANDOWSKI, A. LEWENSTAM, (1976): Analyst, 101, 939.

(11) S.A. ROSE, D.F. BOLTZ, (1969): Anal. Chim. Acta, 44, 239.

(12) A.L. MAGRI, P. SANTOPADRE, M. TOMASSETTI, (1983): Ann. Chim., 73, 273.

(13) R. DUNK, R.A. MOSTYN, H.C. HOARE, (1969): At. Abs. Newsletter, 8 (4), 79.

(14) O.K. GALLE, L.R. HATHAWAY, (1975): Appl. Spectroscopy, 29, 518.

Il numero delle determinazioni è riportato in parentesi

Materiali ed apparecchiature

Tutti i reattivi utilizzati erano analiticamente puri. Le soluzioni standard di solfato di potassio sono state ottenute stabilizzando, in fissati volumi di acqua distillata e deionizzata, quantità pesate di K_2SO_4 (purezza > 99,98%, proveniente da un produttore certificato a 10^{-5} g). I dettagli operativi riguardanti materiali e metodi sono riportati in precedenti lavori (9,12,14).

Per il metodo potenziometrico è stato usato un potenziometro Orion, modello 901 e di un elettrodo a piombo, del tipo a membrana solida ceramica (80% di una miscela di Ag_2S e PbS (1:1 p/p) e 20% di polietilene) prodotto dalla Amel (Milano). Per il metodo spettrofotometrico, di un potenziometro Fortia-Elmer, modello 320, con celle di quarzo da 1 cm. Per il disegno mediante associazione seriale di un apparecchio strumentazione I.S.P.A., modello 121.

AZIONE CONCERTATA COST 641 - MICROINQUINANTI ORGANICI NELL'AMBIENTE ACQUATICO - GRUPPO DI LAVORO 1 «METODOLOGIE ANALITICHE E TRATTAMENTO DEI DATI» - WORKSHOP DI ROMA, 27-29 MARZO 1985

A. Liberatori

Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR Roma

Nel quadro dell'azione concertata COST 641 riguardante i microinquinanti organici nell'ambiente acquatico si è svolto a Roma in data 27-29 Maggio un incontro del gruppo di lavoro 1 «Metodologie analitiche e trattamento dei dati» nel quale sono stati presentati e discussi metodi e procedimenti per la determinazione di importanti parametri come paraffine clorurate, pesticidi, composti organometallici, tensioattivi e idrocarburi policiclici aromatici. Nel corso dell'incontro è stata anche organizzata una visita a Bracciano all'impianto di trattamento delle acque provenienti dagli agglomerati urbani esistenti sul lago di Bracciano; la gestione dell'impianto è affidata all'ACEA, l'azienda municipale per l'approvvigionamento idrico.

A detta iniziativa hanno partecipato esperti degli Stati membri della CEE e di altri importanti Paesi europei (come Svezia, Norvegia, Svizzera) nei quali sono stati effettuati studi e ricerche di una certa attualità.

La scelta di Roma come sede di questo incontro ha costituito un riconoscimento del contributo fornito dal nostro paese alle diverse attività di studio e ricerca nel campo della determinazione di inquinanti organici nell'ambiente idrico.

Il programma scientifico è risultato articolato in letture plenarie e brevi comunicazioni su cinque argomenti principali:

- paraffine clorurate
- composti organometallici
- pesticidi
- tensioattivi
- idrocarburi policiclici aromatici.

Per quanto riguarda la determinazione delle paraffine clorurate sono stati presi in esame e valutati i metodi di analisi per la loro determinazione, distinguendo tra «sumparameter» (come il contenuto di cloro organico totale) e «individual compounds». In questo secondo caso sono state prese in esame tecniche cromatografiche, come gascromatografia, cromatografia su strato sottile e spettrometria di massa, ed è stata indicata la loro più opportuna utilizzazione.

È stato anche presentato un lavoro sulla rivelazione al livello di tracce di paraffine clorurate in campioni biologici e ambientali impiegando la gascromatografia-spettrometria di massa con ionizzazione chimica di ioni negativi.

Nel corso dell'incontro è stato trattato un tema di grande attualità come la determinazione e il comportamento di composti organometallici.

Sono stati presi in esame composti organici del piombo, del mercurio e in particolare dello stagno. Sono state valutate varie fasi dei procedimenti analitici: campionamento, arricchimento, derivatizzazione, separazione e rivelazione. È stata anche evidenziata la loro tendenza all'accumulo nel materiale particolato e nei sedimenti.

Sullo stesso argomento è anche stato presentato un contributo sulla determinazione del bis (tributilstagno) ossido in acqua e nei sedimenti.

Un altro tema di notevole interesse è stato trattato in una lettura plenaria sulla determinazione di pesticidi ed erbicidi in soluzione acquosa. Sono stati presi in esame pesticidi organoclorurati e organofosforici, è stata messa in risalto la loro pericolosità ed è stata anche evidenziata la tossicità dei prodotti

ottenuti dalla degradazione e dal metabolismo.

Infine sono state messe in evidenza le difficoltà analitiche per la separazione di alcuni di questi composti con metodi gascromatografici; tali difficoltà possono essere superate con l'ausilio di tecniche, come l'HPLC, che consentono una migliore separazione dei picchi.

Su questo stesso argomento sono state presentate due brevi comunicazioni riguardanti la separazione e l'arricchimento del pentaclorofenolo da campioni acquosi mediante la cromatografia a scambio di legante e la determinazione di glifosato in campioni solidi o liquidi mediante HPLC e rivelazione dopo derivatizzazione con un reattivo che dà luogo a un composto sensibile alla fluorescenza UV.

Nel corso dell'incontro è stata presentata una relazione sullo stato di inquinamento del Tevere da parte di idrocarburi policiclici aromatici in comparazione con la situazione esistente negli anni precedenti. Particolare attenzione è stata dedicata ai procedimenti di estrazione e arricchimento degli idrocarburi policiclici aromatici dalla fase acquosa.

Infine è stato trattato il tema tensioattivi in particolare con una relazione concernente la determinazione dei detergenti organici mediante gascromatografia ad alta risoluzione e mediante cromatografia liquida ad alta prestazione. Le determinazioni sono state effettuate su acque naturali, acque di scarico e fanghi ottenuti da impianti di trattamento di scarichi civili.

Sempre su questo tema sono stati presentati contributi riguardanti l'analisi di campioni acquosi per la determinazione di tensioattivi con l'uso combinato della cromatografia liquida ad alta prestazione e della spettrometria di massa, impiegando per la ionizzazione il bombardamento di atomi veloci. Queste tecniche sono state impiegate su acque potabili, su effluenti domestici e industriali e su acque di fiume.

Nel seguito è riportato l'elenco dei lavori presenti durante l'incontro:

- Analytical Methods for Chlorinated Paraffins
N. GJOS
Center for Industrial Research - Oslo, Norway
- Trace Level Detection of Chlorinated Paraffins in Biological and Environmental Samples using GC/MS with Negative Ion Chemical Ionization
P. SCHMID* and M. MÜLLER**
* Institute of Toxicology (University of Zürich) Schwerzenbach, Switzerland
** Swiss Federal Research Station - Wädenswill, Switzerland
- Trace Level Determination of Organometallic Compounds in Environmental Samples
M. MÜLLER
Swiss Federal Research Station - Wädenswill, Switzerland
- Determination of Bis (tributyltin) oxide in Water and Sediment Samples
A. WAGGOTT and D.M. MEEK
Water Research Centre - Stevenage, United Kingdom
- Determination of Herbicides and Pesticides in Water Samples
R. SCHOLZ
Institut Fresenius - Taunusstein, Germany
- Separation and Enrichment of Pentachlorophenol from Water Samples
B.M. PETRONIO*, G. D'ANDREA* and A. LIBERATORI**
* Università «La Sapienza» - Rome, Italy
** Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR - Rome, Italy
- Analysis of Glyphosate in Liquid and Solid Samples
A. WAGGOTT and D.M. MEEK
Water Research Centre - Stevenage, United Kingdom
- Evaluation of Pollution Degree of Tiber River from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
G. CARTONI*, F. COCCIOLI*, T. LA NOCE**, A. LIBERATORI**, M. RONCHETTI* and L. ZOCOLILLO*
* Università «La Sapienza» - Rome, Italy
** Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR - Rome, Italy

- Determination of Organic Detergent Chemicals and Their Persistent Metabolites by High Resolution Gas Chromatography and by High Performance Liquid Chromatography
W. GIGER*, **M. AHEL****, **J. Mc EVOY*** and **C. SCHAFFNER***
 * EAWAG, Swiss Federal Institute of Technology - Dübendorf, Switzerland
 ** Rudjer Boskovic Institute, Center of Marine Research-Zagreb, Yugoslavia
- Analysis of Surface Active Organic Compounds in Water Samples
M. RIGHTON and **C.D. WATTS**
 Water Research Center - Medmenhan, United Kingdom
- Mass Spectrometry Analysis of Surfactants in Water: HPLC Fractionation and FAB-Mikes Characterization
J. CAIXACH*, **F. VENTURA***, **J. RIVERA***, **D. FRAISE**** and **G. DESSALCES****
 * Instituto de Química Bio-Orgánica (CSIC) - Barcelona, Spain
 ** Centre de Spectrometrie de Masse du SCA-CNRS - Vernaison, France.

(page)

[*] I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendita, Firenze. Albo Anno 7 - 00185 Roma (Tel. 06/475211). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.
 [*] I metodi analitici sono pubblicati in volume.

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

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione A - (Parte generale)			
• A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	1984	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1983	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	
B-007	Salinità	—	
B-008	Odore	1972	
B-009	Torbidità	1972	
Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)			
C-001	Alluminio	1972	1981
C-002	Argento	1972	
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	
C-006	Boro	1972	1982
C-007	Cadmio	1972	1979
C-008	Calcio	1972	
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	
C-013	Magnesio	1972	
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1979
C-016	Molibdeno	—	
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979-1984
C-019	Potassio	1972	
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1979-1984
C-022	Sodio	1972	
C-023	Stagno	1972	1981
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	1982

(segue)

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

(*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

Segue: Indice generale sui «Metodi Analitici per le Acque»

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)			
D-001	Acidità e basicità	1972	—
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981-1983
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	—
D-005	Biossido di carbonio	1972	—
D-006	Solfuri	1972	1984
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	—
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	—
D-013	Silice	1972	—
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto albuminoideo	1972	—
E-002	Azoto organico	1972	—
E-003	Sostanze oleose totali	1972	1984
E-004	Oli minerali	—	1984
E-005	Grassi e oli animali e vegetali	—	1984
E-006	Carbonio organico	1972	—
E-007	Richiesta chimica di ossigeno (COD)	1972	1981
E-008	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD)	1972	1982
• E-009	Pesticidi clorurati	1978	—
• E-010	Pesticidi fosforati	1982	—
• E-011	Policlorodifenili	1981	—
• E-012	Policloroterfenili	1981	—
E-013	Tensioattivi non ionici	1972	1979
E-014	Fenoli	1972	1979
E-015	Aldeidi	—	1978
E-016	Solventi aromatici	—	1984
E-017	Tensioattivi anionici	1972	1983
E-018	Solventi organici clorurati	—	1978
Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)			
F-001	Saggio di tossicità	1972	—
F-002	Coliformi totali	1972	—
F-003	Coliformi fecali	1972	—
F-004	Streptococchi fecali	1972	—

(*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI «METODI DI ANALISI PER ACQUE DI MARE» (*)

Codice	Parametro	Anno di pubblicazione
—	Indicazioni generali:	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
100	Caratteristiche chimico-fisiche	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
200	Specie metalliche:	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
300	Specie inorganiche non metalliche:	
300	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice disciolta	1983
400	Composti organici:	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
500	Saggi biologici e microbiologici	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
600	Prove di tossicità:	
610	Saggio di ittiotossicità	

(*) I metodi sono pubblicati a scheda e sono in vendita, con il relativo raccoglitore, presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993.255). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.