

c.n.r. istituto di ricerca sulle acque

Metodi analitici

per le acque

notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 8 - N. 3

Luglio-Settembre 1988

- Nuovo metodo per la determinazione dei solfuri nelle acque di scarico (G. Manzo e G. Fedele)
- **Rubrica sulla protezione ambientale**
- L'ultima tappa della riduzione del fosforo nei detersivi (T. La Noce)
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»

- *New method for the determination of sulfides in wastewaters (G. Manzo and G. Fedele)*
- **News about environmental protection**
- *The final step for reducing phosphorus in detergents (T. La Noce)*
- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index.
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index.

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

ISSN: 0381-1423

Luglio-Settembre 1988

Anno 8 - N. 3

Con questo Notiziario trimestrale l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il Notiziario si rivolge ai laboratori di analisi e controllo pubblici e privati ed ai centri di ricerca specializzati nel settore dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro. Le metodologie che vengono proposte per la determinazione di inquinanti non potranno, in ogni caso, essere considerati ufficiali finché non verranno recepite nel Manuale IRSA «Metodi Analitici per le acque».

NORME REDAZIONALI

1. Il Notiziario accoglie lavori originali, contributi e comunicazioni a carattere sperimentale e applicativo, reviews e informazioni su attività relative alle metodologie applicate all'analisi delle acque. Inoltre pubblica rubriche speciali dedicate a particolari argomenti di carattere ambientale ivi incluse normative nazionali e comunitarie. I lavori vengono sottoposti per l'approvazione al Comitato di Redazione che provvederà a comunicare agli autori il proprio parere in merito.
2. I testi dei lavori debbono pervenire in originale, dattiloscritti con interlinea due e debbono essere corredati da: 1) il titolo del lavoro; 2) i nomi completi degli Autori e dei rispettivi enti di appartenenza; 3) un breve riassunto (non più di 10 righe) in italiano e in inglese.
3. Il materiale illustrativo deve essere di ottima qualità e consistere in originali disegnati con inchiostro di china su carta non millimetrata, oppure copie eliografiche o fotografiche, oppure fotografie in bianco e nero, possibilmente su carta opaca. Figure (Fig.) e tabelle (Tab.) debbono avere la relativa didascalia, essere numerate progressivamente con numeri arabi e richiamate nel testo. È preferibile non appesantire le figure con scritte esplicative, che trovano migliore collocazione nella didascalia a piè pagina con numerazione di richiamo nella figura.
4. La Bibliografia sarà riportata alla fine del testo e dovrà essere ordinata alfabeticamente indicando, nel seguente ordine, il cognome e le iniziali del nome di tutti gli Autori, l'anno di pubblicazione, possibilmente il titolo dell'articolo, il titolo del periodico, il numero del volume, la prima e l'ultima pagina del lavoro. La Bibliografia dovrà essere citata nel testo indicando il cognome degli Autori e l'anno di pubblicazione di ciascun lavoro. Per l'abbreviazione dei titoli dei periodici si prega di attenersi alle norme internazionali oppure si consiglia di citarli per esteso.

N.d.R. Riceviamo e volentieri sottoponiamo alla Comunità Scientifica interessata il presente lavoro allo scopo di ottenere commenti ed osservazioni preferibilmente di carattere sperimentale.

Con l'occasione ricordiamo che i metodi proposti in questo notiziario non possono essere considerati o utilizzati come «ufficiali», in quanto non ancora adottati dall'IRSA.

NUOVO METODO PER LA DETERMINAZIONE DEI SOLFURI NELLE ACQUE DI SCARICO

G. Manzo e G. Fedele

Stazione Sperimentale Industria Pelli - Napoli

Riassunto

Viene dimostrata l'assoluta inapplicabilità della metodica iodimetrica indiretta con strippaggio dell'idrogeno solforato e della titolazione con ferricianuro all'analisi dei solfuri nelle acque reflue di qualsiasi industria, ed in particolare di quella conciaria. La prima di tali metodiche subisce infatti l'interferenza di metabisolfito, solfito, tiosolfato e idrosolfito, oltre che delle aldeidi. La seconda è sensibilmente influenzata dalla presenza nei liquori della cisteina, dell'idrossilammina, dell'idrosolfito e di alcune aldeidi.

L'inadeguatezza di siffatte metodiche è tale da non far rilevare variazioni rispetto al metodo iodimetrico indiretto con calcolo del solfuro per differenza, che pure è stato da queste soppiantato per l'analisi dei solfuri nelle acque reflue.

Gli inconvenienti vengono completamente eliminati attraverso una nuova metodica che, basata essenzialmente sul metodo iodimetrico indiretto con strippaggio, promuove lo sviluppo di idrogeno solforato attraverso acidificazione delle acque con acido borico in presenza di cloruro di bario e di dinitrofenilidrazina.

Summary

The total inapplicability of indirect iodimetric method with H_2S stripping and ferricyanide titration for the determination of sulphides in industrial wastewater, particularly of those from the tanning industry, is here shown: the former of such methods being affected by the presence of metabisulfite, sulfite, thiosulfate and hydrosulfite as well as aldehyde; the latter being considerably affected by the presence of cysteine, hydroxylamine, hydrosulfite and some aldehydes in the liquors.

Such is the inadequacy of the above mentioned methods that no differences with the indirect iodimetric technique with sulfide calculation by difference are to be noticed, although this has been supplanted by them in the determination of sulfides in reflues.

The stated inconveniences can be totally removed by a new method which — essentially based on the indirect iodimetric technique with stripping — develops hydrogen sulfide through acidification of wastewater with boric acid in the presence of barium chloride and dinitrophenylhydrazine.

Introduzione

Le metodiche analitiche attualmente utilizzate per l'analisi dei solfuri nelle acque reflue di conceria, o di qualsiasi altro genere, sono la metodica iodimetrica indiretta con strippaggio dell'idrogeno solforato (APHA, 1955; APHA, AWWA, WPCF, 1960; EPA, 1971; IRSA, 1972) e la metodica di titolazione diretta con ferricianuro di potassio in presenza di dimetilgliossima (Simoncini et al., 1977; Society of Leather Trades' Chemists, 1965).

Nel presente studio vengono rilevati gli errori di queste metodiche e viene elaborato un metodo per la precisa valutazione del solfuro nelle acque.

Nell'indagine viene preso anche in considerazione il «metodo iodimetrico indiretto per differenza», allo scopo di valutare le eventuali carenze di questo rispetto agli altri che tanto sviluppo hanno avuto.

Parte sperimentale

Con prodotti di grado analitico è stata preparata una serie di due soluzioni, l'una contenente il composto puro e l'altra una sua miscela col solfuro. Le quantità impiegate erano uguali per entrambe le soluzioni e corrispondevano a quelle appresso orientativamente indicate per le miscele:

- 1) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + m-bisolfito 7 g/l
- 2) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + solfito 7 g/l
- 3) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + idrosolfito 7 g/l
- 4) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + tiosolfato 7 g/l
- 5) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + cisteina cloridrato 4 g/l
- 6) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + formaldeide (40%) 20 ml/l
- 7) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + metilgliossale (40%) 20 ml/l
- 8) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + gliceraldeide 20 ml/l
- 9) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + idrossilammina cloridrato 3,5 g/l

- 10) Soluzione di solfuro di sodio 21 g/l + $\left\{ \begin{array}{l} \text{metilammina} \quad 5 \text{ ml/l} \\ \text{dimetilammina} \quad 5 \text{ ml/l} \\ \text{propilammina} \quad 5 \text{ ml/l} \end{array} \right.$

Le soluzioni erano preparate di giorno in giorno, lasciate a riposo in luogo oscuro per 2 e quindi analizzate parallelamente.

I risultati ottenuti con le diverse metodiche sono qui di seguito discussi.

Metodo iodimetrico indiretto per differenza

Tale metodo è usato per l'analisi dei solfuri in presenza di solfiti e tiosolfati, e la determinazione avviene attraverso stadi successivi. In un primo momento viene valutata la somma delle aliquote di solfuri + tiosolfati + solfiti, quindi la quantità di solfuri + tiosolfati, dopo precipitazione dei solfiti con cloruro di bario, e, infine, i tiosolfati, dopo eliminazione dei solfuri e dei solfiti con acetato di cadmio e cloruro di bario.

I valori rilevati per le soluzioni ad unico componente e per quelle miste sono rispettivamente riportati nelle Tabb. 1 e 2.

Tab. 1 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni ad unico componente

Soluzioni	Na ₂ S g/l
M-Bisolfito di sodio	0
Solfito di sodio	0
Tiosolfato di sodio	0
Idrosolfato di sodio	0
Cisteina	1,85
Formaldeide	0
Metilgliossale	0
Glicerinaldeide	0
Idrossilammina	0
Ammine miscela	0

Tab. 2 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni miste e relativi errori percentuali

Soluzioni	Na ₂ S g/l	Errore %
Solfuro di sodio	6,57	
Solfuro + Metabisolfito	5,06	- 18,6
Solfuro + Solfito	6,57	0
Solfuro + Tiosolfato	6,58	~ 0
Solfuro + Idrosolfito	6,57	0
Solfuro + Cisteina	8,42	+ 28,1
Solfuro + Formaldeide	6,28	- 4,5
Solfuro + Metilgliossale	5,99	- 8,8
Solfuro + Glicerinaldeide	6,57	0
Solfuro + Idrossilammina	6,58	~ 0
Solfuro + Ammine	6,56	~ 0

I valori riportati in queste tabelle e nelle altre che seguono sono la media di tre determinazioni.

Dallo studio dei dati della Tab. 1 emerge che nessuno dei composti in esame è calcolato come solfuro, a parte la cisteina.

I risultati riprodotti in Tab. 2 dimostrano chiaramente che il solfite, il tiosolfato, l'idrosolfite e le ammine non hanno apparentemente alcuna interferenza, mentre la cisteina il m-bisolfite, l'aldeide formica e il metilgliossale incidono profondamente su questa valutazione, inducendo il primo composto errori per eccesso e gli altri per difetto. Per quest'ultimi, tuttavia, va rilevato che, pur avendo l'esito finale lo stesso senso, considerazioni diverse devono essere fatte per il m-bisolfite e le aldeidi. In effetti, il valore rilevato in presenza del m-bisolfite non è un errore! Il m-bisolfite infatti induce una diminuzione del solfuro al momento stesso della mescolanza con formazione di tiosolfato, che non esercita alcuna interferenza, e viene di conseguenza valutata soltanto la quantità di solfuro effettivamente presente. Le due aldeidi invece agiscono sul solfuro al momento dell'acidificazione necessaria per la titolazione con lo iodio, e pertanto il risultato ottenuto è strettamente dipendente dal metodo.

Sostanzialmente, in ambiente acido l'aldeide reagisce col solfuro generando un idrossimercaptano, che a sua volta si può trasformare in tioaldeide facilmente polimerizzabile in tritioaldeide. Questa non è titolata dallo iodio, e quindi viene a determinarsi un'aliquota di solfuro inferiore a quella effettivamente presente.

A differenza delle citate aldeidi, la glicerinaldeide non esercita alcuna interferenza, probabilmente a motivo della maggiore stabilità dell'idrossimercaptano, che è ugualmente titolabile come solfuro.

Poiché in un calcinaio depilativo e soprattutto in un calcinaio depilativo riciclato, le quantità di cisteina e dei derivati di tipo aldeidico possono raggiungere valori estremamente elevati, traspare chiaramente l'inefficienza di questa metodica nella determinazione di solfuri nelle acque reflue di conceria.

Metodo iodimetrico indiretto con strippaggio

Questa metodologia prevede la decomposizione del solfuro con acido solforico, trasporto dell'idrogeno solforato su acetato di zinco, dissoluzione del precipitato e titolazione del solfuro con iodio e retrotitolazione dell'eccesso di iodio con tiosolfato.

Tale indagine analitica applicata alle soluzioni ad unico e a due componenti ha fatto registrare i risultati riportati rispettivamente nelle Tabb. 3 e 4.

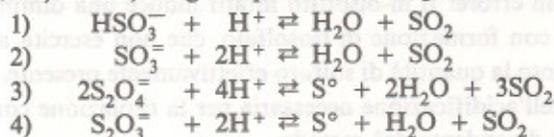
Tab. 3 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni ad unico componente

Soluzioni	Na ₂ S g/l	Trasfor. Na ₂ S in prodotto di partenza g/l
Metabisolfito di sodio	3,97	6,55
Solfito di sodio	3,82	6,30
Tiosolfato di sodio	0,34	1,08
Idrosolfato di sodio	2,60	3,84
Cisteina	0	
Formaldeide	0	
Metilgliossale	0	
Glicerinaldeide	0	
Idrossilammina	0	
Ammine miscela	0	

Tab. 4 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni miste e relativi errori percentuali

Soluzioni	Na ₂ S g/l	Errore %
Solfuro di sodio	6,72	
Solfuro + Metabisolfito	7,88	+ 17,2
Solfuro + Solfito	8,10	+ 23,7
Solfuro + Tiosolfato	6,98	+ 4,0
Solfuro + Idrosolfito	7,10	+ 5,6
Solfuro + Cisteina	6,72	0
Solfuro + Formaldeide	6,43	- 4,0
Solfuro + Metilgliossale	5,88	- 12,6
Solfuro + Glicerinaldeide	5,56	- 17,2
Solfuro + Idrossilammina	6,72	0
Solfuro + Ammine	6,72	0

I dati presentati in Tab. 3 evidenziano che la cisteina, l'idrossilammina, le ammine e le aldeidi non interferiscono, mentre il metabisolfito, il solfito, l'idrosolfito ed il tiosolfato vengono determinati come Na₂S. Siffatti errori sono la diretta conseguenza della ragguardevole acidità prevista dal metodo. In ambiente fortemente acido, infatti, vengono promosse le seguenti reazioni:



Tutte con sviluppo di SO₂, che raccolta su acetato di zinco, è di seguito valutata come solfuro di sodio. Esprimendo le aliquote così calcolate, Tab. 3, nelle corrispondenti quantità di prodotti di partenza, cioè in Na₂S₂O₅, Na₂SO₃, Na₂S₂O₄, Na₂S₂O₃ · 5H₂O riesce evidente che il solfito e il bisolfito vengono pressoché completamente determinati, mentre l'idrosolfito e, soprattutto, il tiosolfato lo sono solo in parte, a causa dell'eliminazione dello zolfo (reazioni 3 e 4).

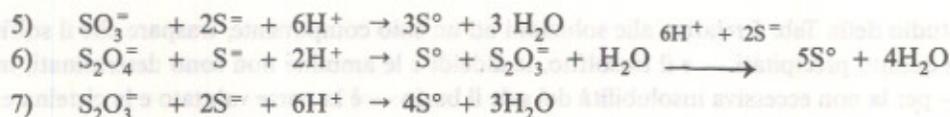
Particolarmente interessanti si mostrano i dati relativi alle soluzioni a due componenti riprodotti in Tab. 4. Balza manifesto che l'analisi è sensibilmente influenzata dalla presenza delle sostanze solforate, che fanno calcolare errori per eccesso. I valori riscontrati sono tuttavia di gran lunga inferiori a quelli delle somme delle singole determinazioni solfuro e prodotto solforato, Tabb. 3 e 4. Tanto porta a stimare la possibilità che nel caso delle mescolanze, al momento dell'acidificazione, oltre alle già menzionate reazioni 1, 2, 3, 4, altre reazioni vengano, simultaneamente, a verificarsi — interessanti il composto solforato, l'acido solforico e il solfuro — che dovrebbero produrre una congrua riduzione dell'aliquote di solfuro.

Nella Tab. 4 sono, fra gli altri, presentati anche i valori ottenuti nell'analisi della soluzione di solfuro + m-bisolfito. L'azione di questo composto merita un discorso a parte in quanto essa è ben diversa da quella degli altri addotti solforati. È stato precedentemente enunciato che il m-bisolfito agisce sul solfuro al momento della mescolanza ossidandolo a tiosolfato, indipendentemente dall'aggiunta dell'acido. Nel caso ora in esame, però, la deviazione percentuale risulta di segno inverso a quella registrata nell'applicazione della metodica prima discussa. Tale inversione è l'esito dell'ulteriore reazione tra il tiosolfato formato e l'acido solforico, reazione 4, con sviluppo di SO_2 , titolata come solfuro. Perciò, diversamente dalla metodica già accennata, questa in considerazione subisce l'interferenza anche del m-bisolfito.

Sensibili variazioni rispetto allo standard di solfuro di sodio vengono pure rilevate nell'analisi dei sistemi solfuro + aldeidi. Tali variazioni sono l'esito delle già menzionate reazioni, che si stabiliscono in ambiente fortemente acido. Inoltre, nella metodologia sotto indagine anche la presenza dell'aldeide glicERICA, diversamente da quanto era stato evidenziato nella discussione della metodica avanti presentata, fa calcolare un'aliquota di solfuro di gran lunga inferiore a quella effettiva. Probabilmente l'idrossimercaptano, formato, ha una bassa volatilità e quindi non può essere distillato e determinato come solfuro.

Nessuna influenza è infine esercitata dalle ammine e dalla cisteina.

Allo scopo di accertare il verificarsi e l'entità delle ulteriori reazioni interessanti il composto solforato, l'acido e il solfuro — che, come sopra indicato, dovrebbero portare ad una sensibile riduzione del solfuro — sono state eseguite esperienze nelle quali è stata eliminata l'interferenza dovuta allo sviluppo di anidride solforosa, attraverso lavaggio del precipitato di solfuro di zinco, fino a scomparsa degli ioni SO_3^- . Il precipitato residuo è stato successivamente disciolto in HCl e quindi titolato con iodio e tiosolfato. I risultati hanno dimostrato chiaramente che in presenza di solfiti, idrosolfiti e tiosolfati, l'acidificazione per lo sviluppo dell' H_2S innesca delle reazioni che inducono una notevolissima diminuzione della quantità di solfuro, anche superiore al 65-70%. D'altronde, è noto che in presenza di un eccesso di acido solforico vengono a stabilirsi nei sistemi considerati le seguenti reazioni:



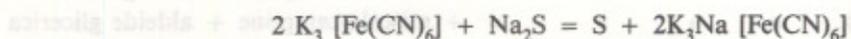
Con la conseguenza finale dell'ossidazione a zolfo del solfuro, che viene così sottratto alla determinazione.

L'entità di questa ossidazione, qualora non si provveda, seguendo il dettato della metodica in esame, all'eliminazione del solfito di zinco, è bilanciata e superata dal contemporaneo sviluppo di SO_2 — reazioni 1, 2, 3, 4 — che viene valutata come solfuro.

Tenendo pertanto conto dell'insieme di tutte le reazioni che si possono verificare in un ambiente estremamente acido, qual'è quello previsto dalla metodica, appare evidente l'assoluta inapplicabilità di questa all'analisi dei solfuri nelle acque di scarico conciarie o di qualsiasi altro genere. E certamente i risultati non vengono di molto variati quando all'analisi si fa precedere un trattamento con cloruro di bario con la successiva filtrazione del precipitato eventualmente formato. In tal caso infatti, oltre alla interferenza delle aldeidi, permane quella del tiosolfato e dell'idrosolfito.

Metodo di titolazione con ferricianuro di potassio

Tale metodica utilizza la capacità del ferricianuro di potassio di ossidare il solfuro a zolfo elementare secondo la reazione:



La determinazione è condotta in presenza di cloruro di bario, per l'eliminazione dei solfiti, e di una soluzione tampone di ammoniaca-cloruro di ammonio. Il punto finale della titolazione è colto attraverso il viraggio della dimetilgliosima dal rosso al bianco.

L'applicazione di questa metodologia all'analisi delle menzionate soluzioni ha fornito i valori riportati nelle Tabb. 5 e 6.

Tab. 5 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni ad unico componente

Soluzioni	Na ₂ S g/l
M-Bisolfito di sodio	0
Solfito di sodio	0
Tiosolfato di sodio	0
Idrosolfato di sodio	0,77
Cisteina	1,90
Formaldeide	0
Metilgliosale	0
Glicerinaldeide	0
Idrossilammina	2,10
Ammine miscela	0

Tab. 6 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni miste e relativi errori percentuali

Soluzioni	Na ₂ S g/l	Errore %
Solfuro di sodio	7,01	
Solfuro + Metabisolfito	5,73	- 18,2
Solfuro + Solfito	7,01	0
Solfuro + Tiosolfato	7,01	0
Solfuro + Idrosolfato	7,80	+ 11,2
Solfuro + Cisteina	8,91	+ 27,2
Solfuro + Formaldeide	1,39	- 80,0
Solfuro + Metilgliosale	3,01	- 57,1
Solfuro + Glicerinaldeide	7,02	0
Solfuro + Idrossilammina	9,31	+ 32,2
Solfuro + Ammine	7,02	0

Dallo studio della Tab. 5 relativa alle soluzioni ad un solo componente, traspare che il solfito e il bisolfito — in quanto precipitati — e il tiosolfato, le aldeidi e le ammine non sono determinati, mentre l'idrosolfato — per la non eccessiva insolubilità del sale il bario — è in parte valutato e la cisteina e l'idrossilammina e l'idrosolfato incidono positivamente sulla determinazione, e l'aldeide formica e il metilgliosale negativamente.

Come già menzionato nella discussione della metodica iodimetrica per differenza, il valore riscontrato in presenza del m-bisolfito non costituisce un errore.

Al fine di dare una spiegazione alla particolare interferenza delle aldeidi si è ritenuto che queste potessero ossidare il ferrocianuro generato a seguito della riduzione dell'agente titolante. Per confermare questa ipotesi sono state preparate soluzioni di ferrocianuro in miscela con le sunnotate aldeidi, in presenza o meno del tampone, e sono stati valutati gli eventuali passaggi del ferrocianuro e ferricianuro sia attraverso l'osservazione della variazione del colore delle soluzioni, sia soprattutto attraverso la valutazione della loro capacità ad ossidare soluzioni di solfuro.

Soluzioni preparate

- 1) Soluzione di ferrocianuro puro
- 2) » » » » + aldeide formica
- 3) » » » » + metilgliosale
- 4) » » » » + aldeide glicerica
- 5) » » » » + miscela tampone
- 6) » » » » + miscela tampone + aldeide formica
- 7) » » » » + miscela tampone + metilgliosale
- 8) » » » » + miscela tampone + aldeide glicerica

L'osservazione viva ha dimostrato che la soluzione di ferrocianuro di potassio o quella della sua mescolanza con aldeide glicerica conservavano il colore originario, leggermente giallino, anche dopo lunghissimi tempi di contatto. Viceversa, le soluzioni contenenti le altre aldeidi diventavano giallo-verdi, per la trasformazione del ferrocianuro a ferricianuro, e il viraggio era notevolmente accelerato dalla presenza della miscela tampone. Tali soluzioni avevano la proprietà di titolare soluzioni diluite di solfuro di sodio.

Viene così dimostrato che la sensibile diminuzione dell'aliquota di solfuro, in presenza dell'aldeide formica e del metilgliossale, è l'esito dell'ossidazione della semicoppia $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, prodotta dalla riduzione dell'agente titolante.

Da quanto menzionato, appare evidente che la metodica esaminata non è di certo più rassicurante del metodo iodimetrico indiretto per differenza o di quello indiretto per strippaggio, e perciò non ha alcuna validità.

Nuovo metodo iodimetrico indiretto

Il metodo iodimetrico indiretto con strippaggio attualmente usato per l'analisi dei solfuri è, come accennato, influenzato dalla presenza dell'idrosolfito, bisolfito, solfito, tiosolfato e dalle aldeidi.

Tali interferenze vengono nel metodo qui studiato completamente eliminate attraverso l'aggiunta al campione da esaminare di cloruro di bario, per la precipitazione del solfito e del bisolfito; di dinitrofenilidrazina, per il bloccaggio delle aldeidi e l'utilizzazione nell'acidificazione di un acido molto debole, l'acido bórico. La scelta di quest'acido è particolarmente felice in quanto non solo viene evitato il verificarsi delle reazioni che portano allo sviluppo di anidride solforosa (reazioni 1, 2, 3, 4) o delle reazioni tra i composti solforati e il solfuro (reazioni 5, 6, 7), ma viene anche consentita una maggiore speditezza senza operare alcuna filtrazione del precipitato di solfito di bario eventualmente formato. Inoltre, l'acido considerato non agisce sulle basi di Schiff e quindi non promuove l'idrolisi dei fenilidrazoni, prodotti dall'azione della dinitrofenilidrazina.

Vengono di seguito riportati i reattivi occorrenti, le modalità di applicazione della metodica e i risultati della sua sperimentazione sulle più volte enunciate soluzioni ad uno e a due componenti. Infine, vengono descritti gli esiti di raffronti tra questo metodo e i due ultimi menzionati nell'analisi di bagni di calcinai riciclati.

Reagenti e loro quantità

- Soluzione di cloruro di bario al 10%.
- Soluzione di acetato di cadmio al 15%.
- Soluzione satura di 2-4 dinitrofenilidrazina in alcool metilico.
- Soluzione satura di acido bórico con corpo di fondo, preparata sciogliendo a caldo 100 g di acido bórico in 1.000 ml di acqua e successivamente raffreddando. (Prima dell'uso, la miscela è opportunamente agitata fino ad ottenere un'uniforme distribuzione del corpo di fondo).
- Acido cloridrico diluito 1:3.
- Soluzione di iodio 0,1 N.
- Soluzione di tiosolfato di sodio 0,1 N.

Apparecchiatura adoperata

L'apparecchiatura usata consta di un pallone di reazione da 1 l, che è posto su un agitatore per

favorire al massimo l'allontanamento dell'idrogeno solforato ed è munito di un tappo a tre vie, una in comunicazione con una bombola di azoto fornita di manometro regolabile; l'altra, mediante un rubinetto, con un contenitore della capacità di 200 ml per l'immissione dei reagenti, e l'ultima con la prima di 3 beute contenenti rispettivamente 15-10 e 5 ml della soluzione di acetato di cadmio.

Il foro del rubinetto è abbastanza grande da permettere il passaggio del corpo di fondo della soluzione di acido borico.

Modalità operative

Nel pallone di reazione, già in comunicazione con la bombola di azoto e con le beute di raccolta, vengono introdotti attraverso il contenitore 50 ml della soluzione di cloruro di bario e 10 ml della soluzione di dinitrofenilidrazina. Si lava il contenitore con circa 50 ml di acqua. Si lascia passare attraverso l'apparecchio una corrente di azoto per 1-2 minuti, quindi si immettono nel reattore da 20 fino a 100 ml della soluzione da analizzare, lavando successivamente con circa 100 ml di acqua. Si acidifica con 300 ml della soluzione di acido borico, favorendo il passaggio del corpo di fondo con altri 100 ml di acqua a 40°C. Si chiude il rubinetto e si dà inizio alla distillazione che perdura per circa 50-60 minuti.

Alla beuta o, eventualmente, alle prime due beute, contenenti il precipitato di solfuro di cadmio, si aggiungono 50 e 30 ml di una soluzione 0,1 N di iodio, si acidifica con acido cloridrico diluito 1:3, si lascia a riposo per 15 minuti in luogo oscuro e si titola l'eccesso di iodio con tiosolfato sodico 0,1 N.

Discussione dei risultati

I valori relativi all'analisi delle soluzioni ad uno solo e a due componenti sono riprodotti nelle Tabb. 7 e 8. Si evidenzia così che, eccetto il solfuro, nessuna delle altre sostanze viene determinata, e che nessuno dei prodotti in miscela interferisce nell'analisi. A parte, come sempre, è da considerare l'azione del m-bisolfito che si estrinseca al momento del suo contatto col solfuro ed il valore negativo trovato non è la conseguenza di un'interferenza.

Tab. 7 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni ad unico componente

Soluzioni	Na ₂ S g/l
M-Bisolfito di sodio	0
Solfito di sodio	0
Tiosolfato di sodio	0
Idrosolfato di sodio	0
Cisteina	0
Formaldeide	0
Metilgliosale	0
Glicerinaldeide	0
Idrossilammina	0
Ammine miscela	0

Tab. 8 - Aliquote valutate come solfuro di sodio nell'analisi delle soluzioni miste e relativi errori percentuali

Soluzioni	Na ₂ S g/l	Errore %
Solfuro di sodio	6,65*	0
Solfuro + Metabisolfito	5,40	- 18,8
Solfuro + Solfito	6,66	- 0
Solfuro + Tiosolfato	6,65	0
Solfuro + Idrosolfato	6,67	- 0
Solfuro + Cisteina	6,64	- 0
Solfuro + Formaldeide	6,63	- 0
Solfuro + Metilgliosale	6,64	- 0
Solfuro + Glicerinaldeide	6,65	0
Solfuro + Idrossilammina	6,64	- 0
Solfuro + Ammine	6,66	- 0

* La soluzione analizzata col metodo iodometrico indiretto per differenza ha fornito lo stesso valore.

Si tiene infine a sottolineare che opportune esperienze hanno dimostrato che anche la debole acidità dell'acido borico può promuovere reazioni tra le aldeidi e il solfuro, e pertanto è assolutamente necessario operare in presenza di dinitrofenilidrazina.

Considerati i risultati raggiunti, la metodica studiata è stata successivamente impiegata come standard di riferimento per valutare l'entità degli errori rilevabili nell'applicazione del metodo iodimetrico indiretto con strippaggio, in presenza e in assenza del cloruro di bario, e di quello con ferricianuro di potassio all'analisi dei liquori provenienti dai diversi cicli di un calcinaio riciclato per 8 volte.

I dati ottenuti sono rappresentati in Tab. 9. Emerge, così, che gli attuali metodi analitici subiscono tanto l'interferenza delle sostanze, generate a seguito dell'ossidazione dei solfuri e dell'idrolisi del pelo e della pelle, da far calcolare errori percentuali che arrivano fino al 200%, nel caso della metodica con ferricianuro, e fino a 3000 e a 1500%, rispettivamente nell'utilizzazione della metodica iodimetrica indiretta con strippaggio e nella sua forma modificata dall'aggiunta del cloruro di bario.

Tab. 9 - Determinazione con le diverse metodiche del contenuto di solfuro di sodio nelle acque reflue del calcinaio depilativo riciclato ed errori % rispetto al nuovo metodo

Calcinai depilativi (*) cicli	Nuovo metodo Na ₂ S g/l	Metodo di strippaggio		Metodo di strippaggio in presenza di Ba Cl ₂		Metodo con ferricianuro	
		Na ₂ S g/l	Errore %	Na ₂ S g/l	Errore %	Na ₂ S g/l	Errore %
1°	1,49	1,46	- 2	non determinato	-	1,56	+ 5
2°	0,19	0,70	+ 268	0,82	+ 331	0,04	- 79
3°	0,12	3,04	+ 2433	1,09	+ 810	0,05	- 58
4°	0,12	3,71	+ 2992	1,86	+ 1450	0,04	- 67
5°	3,34	1,98	- 41	2,80	- 16	1,81	- 46
6°	2,37	non determinato	-	2,83	+ 19	2,95	+ 24
7°	1,67	-	-	3,97	+ 138	4,92	+ 195
8°	5,53	-	-	4,57	+ 17	7,01	+ 27

(*) Ai primi 4 calcinaï depilativi è stata aggiunta un'aliquota di solfuro di sodio corrispondente al 3% (prodotto commerciale al 67%) su peso pelle, per i rimanenti la quantità è stata elevata al 5%.

Conclusioni

Lo studio effettuato ha evidenziato che la metodica iodimetrica indiretta con strippaggio e quella con ferricianuro di potassio, attualmente utilizzate nell'analisi dei solfuri nelle acque di scarico, sono notevolmente influenzate dai prodotti derivanti dall'ossidazione del solfuro, dalle aldeidi, da alcune ammine e da altri prodotti.

Al fine di eliminare gli inconvenienti enunciati è stata sperimentata con successo una nuova metodica, che, pur basata sul metodo iodimetrico indiretto con strippaggio, elimina le interferenze delle aldeidi, attraverso il loro bloccaggio con dinitrofenilidrazina, e dei composti solforati, mediante acidificazione con acido borico in presenza di cloruro di bario. Il raffronto finale tra i dati forniti da questa nuova metodica e quelle sopra descritte nell'analisi dei liquori provenienti da ciascuno dei cicli di un calcinaio depilativo riciclato otto volte, ha evidenziato che i prodotti finali dell'ossidazione del solfuro e dell'idrolisi del pelo e della pelle fanno calcolare errori che raggiungono:

a) il 3000% nell'impiego della metodica iodimetrica indiretta con strippaggio;

- b) il 1500% nell'impiego della metodica iodimetrica indiretta con strippaggio, modificata dall'aggiunta del solo cloruro di bario;
 c) il 200% nell'impiego della metodica ossidativa con ferricianuro di potassio.

Quanto rilevato costituisce sufficiente ragione per considerare assolutamente inadeguata l'applicazione delle enunciate metodiche all'analisi dei solfuri non solo delle acque conciarie, ma più in generale delle acque di qualsiasi tipo di industria.

BIBLIOGRAFIA

APHA (1955): *Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes* (New York, APHA).

APHA, AWWA, WPCF (1960): *Standard Methods for the Examination of Waste-Water* (New York, APHA)

EPA (1971): *Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes* (Cincinnati, Ohio, EPA).

IRSA (1972): «Metodi Analitici per le Acque», *Quad. Ist. Ric. Acque*, 11.

JOO, I. et al. (1966): *Industria Usoara*, 13(7), 393.

SIMONCINI, A.; DEL PEZZO, L. & TOMASELLI, M. (1977): *Cuoio Pelli Materie Concianti*, 53, 492.

SOCIETY OF LEATHER TRADES' CHEMISTS (1965): *Official Methods of Analysis*, (Redburn, Herts, Society of Leather Trades' Chemists).

RUBRICA SULLA PROTEZIONE AMBIENTALE

Riteniamo opportuno avviare questa rubrica allo scopo di fornire ai nostri lettori notizie e suggerimenti che possano risultare utili allo svolgimento dei propri compiti.

Naturalmente la rubrica rimane aperta ai contributi ed alle osservazioni di quanti desiderano portare a conoscenza della comunità scientifica esperienze riguardanti la protezione dell'ambiente.

L'ULTIMA TAPPA DELLA RIDUZIONE DEL FOSFORO NEI DETERSIVI

Tullio La Noce

Istituto di Ricerca sulle Acque CNR - Roma

Interveniamo ancora in questa materia (vedi nota su questa rubrica nel Notiziario Metodi Analitici 8 (2), 17, 1988) per segnalare l'ultimo provvedimento legislativo il D.M. 13 settembre 1988, n. 413 recante l'ulteriore «riduzione della percentuale di fosforo nei preparati per lavare» (G.U. n. 226 del 26 settembre 1988).

Quest'ultimo decreto, a nostro avviso, risulta sorprendente ed eccezionale.

Sorprendente perché abroga, dopo solo 2 mesi di vita, il decreto precedente (D.M. n. 202 del 9 giugno 1988 in G.U. n. 140 del 16 giugno 1988); eccezionale perché introduce una serie di misure che sembrano più dettate dall'emotività, conseguente ai ritmi crescenti di comparse di fioriture algali nelle acque costiere del nord e medio Adriatico, piuttosto che da valutazioni ponderate e razionali.

Nel decreto di giugno (D.M. n. 202 del 9.6.88) la riduzione del fosforo venne bloccata al 2% non ritenendosi opportuno scendere all'1% in quanto, come specificato nel preambolo di detto decreto, tale percentuale avrebbe potuto «determinare, nelle condizioni attuali, un peggioramento della situazione ambientale».

Detta preoccupazione appariva «sibillina» per cui, indipendentemente dagli effetti ambientali, pensammo di giustificare tale decisione (v. Notiziario Metodi Analitici 8(2), 17, 1988) con il particolare comportamento delle zeoliti (principali succedanei del sodiotripolifosfato) che, per svolgere in maniera soddisfacente la loro funzione, abbisognano di almeno il 2% di fosforo.

In effetti l'ultimo decreto (D.M. n. 413 dal 13.9.88) nel preambolo chiarisce la suddetta limitazione con la preoccupazione che a seguito dell'abbassamento del contenuto di fosforo all'1% nei preparati per lavare, si sarebbe potuto verificare «l'introduzione nei detersivi di sostituenti del fosforo non controllati e l'impiego, nei preparati liquidi per lavare, di una maggiore percentuale di tensioattivi».

A fronte di queste preoccupazioni tale decreto ministeriale, in maniera perentoria, all'art. 4, comma 1 stabilisce che «a decorrere dal 1° gennaio 1989 i preparati per lavare di cui all'art. 3, comma 5 della legge 24 gennaio 1984, n. 7, devono essere prodotti con una percentuale massima dei composti di fosforo, espressi come fosforo, non superiore all'1%».

Cogliamo l'occasione dell'ultimo provvedimento legislativo per fare alcune considerazioni sui seguenti due punti:

A) Il significato della riduzione del fosforo nei detersivi nel contesto della problematica dell'eutrofizzazione.

B) Le altre responsabilità dello Stato.

A) Il significato della riduzione del fosforo nei detersivi per lavare nel contesto della problematica dell'eutrofizzazione

L'ultimo provvedimento normativo (D.M. n. 413 del 13.9.88) rappresenta possiamo dire il coronamento della lotta, ingaggiata alcuni anni fa, per ridurre nei detersivi per lavare il contenuto di nutriente limitante, il fosforo, maggiore responsabile dei fenomeni di eutrofizzazione che con ritmi costanti e crescenti, negli ultimi anni, si sono manifestati lungo le coste dell'alto e medio Adriatico.

Il successo di questa azione parziale, tuttavia, è stato offuscato dall'inerzia che lo Stato ha dimostrato nel non aver saputo affrontare contemporaneamente la riduzione del fosforo dalle altre fonti, non meno importanti, quali l'agricoltura (concimi), la zootecnica e le acque reflue urbane (fosforo metabolico).

Il dibattito tecnico e scientifico che negli ultimi anni si è sviluppato su questo argomento, promosso e favorito anche dalle Amministrazioni centrali, se da un lato ha portato a quantificare in qualche modo il contributo delle suddette fonti, dall'altro non ha ancora consentito di definire una precisa strategia per i tre settori sopraindicati.

Urge pertanto l'intervento dello Stato in agricoltura e soprattutto sulle pratiche agricole per limitare al minimo consentito l'impiego di concimi a base di fosforo.

Anche il settore zootecnico dovrebbe essere posto sotto controllo intervenendo con adeguati sistemi di abbattimento dell'elemento nutriente dalle acque reflue e dai rifiuti che lo contengono.

Infine occorrerà provvedere alla rimozione del fosforo metabolico dai liquami urbani applicando le migliori tecnologie disponibili e praticabili e, dov'è possibile, favorendo l'introduzione dei metodi biologici che, benché non siano ancora stati del tutto esplorati, potrebbero competere o quanto meno integrare i noti metodi convenzionali.

L'intervento sulle citate fonti generazionali dovrà avvenire al più presto se non si vuole vanificare il deciso intervento che è stato operato sui detersivi.

Lo Stato in altri termini, per gli interventi di propria competenza, deve dimostrare la stessa sollecitudine e lo stesso impegno che ha preteso dagli operatori del ramo detergenza.

B) Altre responsabilità dello Stato

Oltre a quelle accennate sopra, a mio avviso, altri compiti spettano allo Stato. Tra questi va segnalato il controllo della composizione dei nuovi formulati detersivi cosiddetti «senza fosforo» o con presenza minima di fosforo. Il problema è di accertare se le funzioni una volta svolte dal sodiotripolifostato, possano essere effettivamente soddisfatte dai soli sequestranti ammessi, e cioè le zeoliti ed i citrati.

Infatti, dall'esame dell'abbondante letteratura prodotta negli ultimi anni, sembrerebbe che i suddetti sequestranti da soli non sono in grado di assolvere i compiti egregiamente svolti dal sodiotripolifostato. È da supporre pertanto che altre molecole, non ufficialmente dichiarate, possano essere state introdotte nei preparati per lavare.

Spetta allo Stato sciogliere questo dubbio, incaricando istituzioni scientifiche di alto livello (ad es. Dipartimenti di Chimica Organica delle Università) per l'identificazione e la quantificazione di tali sostanze, al momento sconosciute.

Nel caso di ritrovamento di sostanze non dichiarate dovranno essere esperite, sempre da parte di esperti, altre indagini per accertare il loro grado di pericolosità, possibilmente attraverso la stima della biodegradabilità, della bioaccumulabilità e della tossicità e comunque attraverso l'espletamento di tutte le analisi, previste dall'attuale normativa, necessarie per garantire la tutela della salute pubblica e dell'ambiente.

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	1986
C-008	Calcio	1972	1986
C-009	Cromo (VI)	1972	1982
C-010	Cromo (III)	1972	1982
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	1986
C-013	Magnesio	1972	1986
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1986
C-016	Molibdeno	—	—
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979-1984
C-019	Potassio	1972	1986
C-020	Rame	1972	1987
C-021	Selenio	1972	1986
C-022	Sodio	1972	1986
C-023	Stagno	1972	1987
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	1982

(segue)

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

(*) I metodi indicati sono pubblicati in volume.

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

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)			
D-001	Acidità e basicità	1972	
D-002	Azoto ammoniacale	1972	1981-1983
D-003	Azoto nitroso	1972	1981
D-004	Azoto nitrico	1972	1986
D-005	Biossido di carbonio	1972	
D-006	Solfuri	1972	1984
D-007	Cianuri	1972	1980
D-008	Cloro	1972	
D-009	Cloruri	1972	1979
D-010	Fluoruri	1972	1983
D-011	Fosforo	1972	1981
D-012	Ossigeno disciolto	1972	
D-013	Silice	1972	
D-014	Solfati	1972	1979
D-015	Solfiti	1972	1983
Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)			
E-001	Azoto 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	Metodo	Anno di pubblicazione
—	Indicazioni generali	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
100	Caratteristiche chimico- fisiche	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
200	Specie metalliche	
210	Alluminio	
215	Argento	
220	Arsenico	
225	Cadmio	1983
230.3	Cromo	1984
235	Ferro	1983
240	Manganese	
245	Mercurio	
250	Nichel	1983
255	Piombo	1983
260	Rame	1983
265	Selenio	1983
270	Zinco	
300	Specie inorganiche non metalliche	
310	Azoto ammoniacale	1984
315	Azoto nitroso	
320	Azoto nitrico	
325	Azoto totale	
330	Fosforo ortofosfato solubile	1982
340	Fosforo totale	1982
350	Silice	1983
400	Composti organici	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
440.1	Pesticidi clorurati	1986
500	Saggi biologici e microbiologici	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
560	Adenosintrifosfato (ATP)	1988
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.

