

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

# Metodi analitici

# per le acque

## notiziario

ISSN: 0392-1425

Anno 11 - N. 3

Giugno-Settembre 1991

- Determinazione di fenoli in acque naturali e di scarico mediante spettrofotometria UV. Verifica e applicazione. (B.M. Petronio, S. Capri, A. Liberatori, O. Felisatti).
- Indice generale del manuale sui «Metodi analitici per le acque»
- Indice generale del manuale sui «Metodi di analisi per acque di mare»
  
- *Verification and application of a UV spectrophotometric method for the determination of phenolic compounds in natural waters and wastewaters. (B.M. Petronio, S. Capri, A. Liberatori, O. Felisatti)*
- «Metodi Analitici per le Acque» (Handbook for Water Analysis). General Index
- «Metodi di analisi per acque di mare» (Handbook for Seawater Analysis). General Index

#### LEADER EDITORIALE

Il Notiziario analitico dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R. ha lo scopo di diffondere le notizie scientifiche e tecniche relative alle attività di ricerca e di studio in campo analitico. Il Notiziario analitico è un organo di informazione scientifica e tecnica che ha lo scopo di diffondere le notizie scientifiche e tecniche relative alle attività di ricerca e di studio in campo analitico. Il Notiziario analitico è un organo di informazione scientifica e tecnica che ha lo scopo di diffondere le notizie scientifiche e tecniche relative alle attività di ricerca e di studio in campo analitico.

Notiziario di informazioni scientifico-tecniche dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del C.N.R.  
Direzione e Redazione: Istituto di Ricerca sulle Acque. Via Reno, 1 - 00198 Roma  
Tel. 06/8841451 - Telex IRSAL 614588 - Fax 06/8417861  
Comitato di Redazione: Luigi Campanella, Silvio Capri, Tullio La Noce, Alfredo Liberatori  
Segreteria di Redazione: Anna Maria Strani Quell, Claudia Roffi - Grafico: Piero Fusco

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

ISSN: 0382-1452

Giugno-Settembre 1981

Anno 11 - 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».*

Verification and application of a UV spectrophotometric method for the determination of phenolic compounds in natural waters and wastewaters. B.M. Felton, S. Carr, A. Liberton, O. Felton

Standard Analysis for the Acque - Standard for Water Analysis - General Index

Method of analysis for water - Standard for Wastewater Analysis - General Index

#### 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 DEI FENOLI IN ACQUE NATURALI E DI SCARICO MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA UV. VERIFICA E APPLICAZIONE**

**B.M. Petronio\*, S. Capri\*\*, A. Liberatori\*\*, O. Felisatti\*\*\***

\* Dipartimento di Chimica - Università "La Sapienza", p.le A. Moro 5, 00185 Roma

\*\* Istituto di Ricerca sulle Acque - via Reno 1, 00198 Roma

\*\*\* Enichem Elastomeri Laboratorio chimico - via Baiona 107, 48100 Ravenna

**Riassunto**

In questa nota vengono presentati i risultati di una sperimentazione avente come obiettivo la standardizzazione di un metodo spettrofotometrico UV per la determinazione di composti fenolici in acque naturali e di scarico.

<p><b>Summary</b></p> <p><i>In this note results of a research aimed at standardizing a UV spectrophotometric method for the determination of phenolic compounds in natural waters and wastewaters are presented.</i></p>		
---	--	--

**INTRODUZIONE**

I fenoli comprendono una gran varietà di composti chimici costituiti da un anello aromatico a cui sono attaccati uno o più gruppi ossidrilici. Composti fenolici vengono prodotti durante i processi di distillazione del carbone, di produzione del coke e della carta. Vengono inoltre impiegati come intermedi di sintesi nella produzione di materie plastiche, coloranti.

In particolare, fenoli, cresoli e xilenoli si ritrovano negli scarichi di impianti di distillazione del carbone, raffinerie ed impianti petrolchimici. Gli effluenti delle cartiere contengono livelli misurabili di guaiacoli (metossifenoli) e fenoli diidrici. Impianti per la produzione di coloranti possono scaricare fenoli, nitrofenoli e dinitrofenoli in aggiunta ai fenoli polinucleari. Trattamenti di disinfezione di acque contenenti fenoli possono portare alla formazione di cloro e bromoderivati, composti che anche in bassissime concentrazioni sono in grado di impartire gusto ed odore sgradevoli alle acque.

Tipici esponenti di una contaminazione derivante da attività industriali, i fenoli sono presenti nell'ambiente anche a seguito del loro impiego in agricoltura come erbicidi (bromoxynil, ioxynil, dinoseb,

I metodi proposti in questo Notiziario non sono da considerare "metodi ufficiali" ai sensi del DPR 319/76 e successive modificazioni, al più costituiscono metodi tentativi per i quali si gradirebbe ricevere eventuali osservazioni e proposte di modifica.

dinoterb) o insetticidi (dinitro-ortocresolo, pentaclorofenolo). Altri pesticidi, pur non essendo propriamente dei fenoli, possono dar luogo a prodotti fenolici di biodegradazione (es. acido 2,4,5-triclorofenossiacetico).

Infine, oltre agli apporti antropici la presenza di fenoli nelle acque è il risultato di processi naturali, quali la degradazione di sostanze umiche e fulviche.

Alterazione delle caratteristiche organolettiche, tossicità, persistenza e bioaccumulo sono gli effetti che, in misura variabile, i fenoli sono in grado di esercitare sull'ambiente (IRSA, 1977). Tali effetti rendono alcuni di questi composti particolarmente pericolosi e giustificano il loro inserimento nelle liste di sostanze tossiche e nocive da sottoporre a stretto controllo (Priority Pollutants dell'EPA, Priority Pollutants della CEE, Federal Register statunitense).

La Tab. 1 riporta, a titolo di esempio, i fenoli inclusi nel Federal Register, lista di sostanze pericolose da seguire e controllare nel monitoraggio delle acque potabili. La lista dei «priority pollutants» della CEE presenta parziale sovrapposizione con quella americana con alcune eccezioni: 3-clorofenolo, 4-clorofenolo e 2-ammino-4-clorofenolo.

La CEE, inoltre, ha provveduto ad emanare una direttiva specifica sugli scarichi contenenti pentaclorofenolo, recepita dal nostro ordinamento.

Tab. 1 - Lista dei fenoli contenuti nel Federal Register (U.S.EPA, 1987)

FENOLI ALCHILICI	NITROFENOLI	ALOGENOFENOLI
Fenolo	2-Nitrofenolo	2-Clorofenolo
2-Metilfenolo	4-Nitrofenolo	2,4-Diclorofenolo
3-Metilfenolo	2,4-Dinitrofenolo	2,6-Diclorofenolo
4-Metilfenolo	4,6-Dinitro-o-cresolo	2,4,6-Triclorofenolo
2,4-Dimetilfenolo		2,4,5-Triclorofenolo
		Pentaclorofenolo
		p-Cloro-m-cresolo

I metodi standard più comuni per la determinazione dei fenoli nelle acque prevedono la distillazione del campione e la successiva formazione, in ambiente alcalino, di un composto colorato in giallo con esacianoferrato (III) (metodo alla 4-amminoantipirina). L'intensità del colore viene misurata nel visibile con uno spettrofotometro, alla lunghezza d'onda di 460 nm (IRSA, 1979; ASTM, 1981; Standard Methods, 1989).

Questa metodica consente la determinazione del fenolo e dei fenoli orto e meta sostituiti. Possono inoltre essere determinati, previa espulsione del sostituente, quei fenoli para sostituiti in cui il sostituente sia un gruppo ossidrilico, metossilico, solfonico, carbossilico o un alogeno.

I fenoli che presentano come sostituente in para un alchile, un arile, un gruppo benzoilico, un nitrogruppo o un gruppo aldeidico non vengono determinati (Tab. 2).

Ne consegue che alcuni dei fenoli inseriti nelle liste delle sostanze pericolose non siano determinabili con il metodo alla 4-amminoantipirina (confronto tra le Tabb. 1 e 2), il che può comportare l'acquisizione di risultati non corretti.

Il metodo descritto in appendice, proposto da Font e collaboratori per la determinazione di alcuni fenoli, e con il quale è stata condotta la sperimentazione oggetto di questa nota, consente di superare

in gran parte le limitazioni connesse con la determinazione sopra citata; inoltre prevedendo una semplice estrazione al posto della distillazione, risulta di più semplice e rapida esecuzione.

Tab. 2 - Fenoli che non reagiscono con la 4-amminoantipirina (Emerson et al., 1943)

COMPOSTO	SOSTITUENTE SULL'ANELLO	POSIZIONE
Anisolo	CH <sub>3</sub>	2
p-Cresolo	CH <sub>3</sub>	4
2,4-Dimetilfenolo	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	2,4
3,4-Dimetilfenolo	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	3,4
p-Tert. Amil	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	4
p-Tert. Butil	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4
p-Tert. Butil-o-cresolo	CH <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,4
p-Tert. Amil-o-cresolo	CH <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>11</sub>	2,4
p-Fenilfenolo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4
p-Cicloesilfenolo	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	4
Tirosina	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> COOH	4
p-Idrossiacetofenone	COCH <sub>3</sub>	4
4,4-Diidrossibenzofenone	COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4
Eugenolo	OCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH, CH <sub>2</sub>	2,4
iso-Eugenolo	OCH <sub>3</sub> , CH, CHCH <sub>3</sub>	2,4
Metil- p-idrossibenzoato	COOCH <sub>3</sub>	4
p-idrossibenzaldeide	CHO	4
Vanillina	OCH <sub>3</sub> , CHO	2,4
o-Nitro-	NO <sub>2</sub>	2
p-Nitro-	NO <sub>2</sub>	4
p-Nitroso-	NO	4
p-Ammino-	NH <sub>2</sub>	4

## PARTE SPERIMENTALE

### RISULTATI

La sperimentazione effettuata si propone di verificare l'applicabilità del metodo proposto da Font e collaboratori a vari tipi di acque e di valutarne l'estensione ad altri composti fenolici, in particolare quelli presenti nelle liste delle sostanze pericolose, appartenenti alle classi dei cloro e dei nitrofenoli.

In Figg. 1 e 2 sono riportati gli spettri di assorbimento nell'UV dei prodotti di reazione di alcuni cloro e nitrofenoli con il monobromuro di iodio in cicloesano. Pentaclorofenolo, 2,4-diclorofenolo, 2,4,6-triclorofenolo mostrano massimi di assorbimento a 215 nm, 2-clorofenolo e 2,4,5-triclorofenolo a 220 nm, 2-nitrofenolo a 225 nm e 2,4-dinitrofenolo a 210 nm.

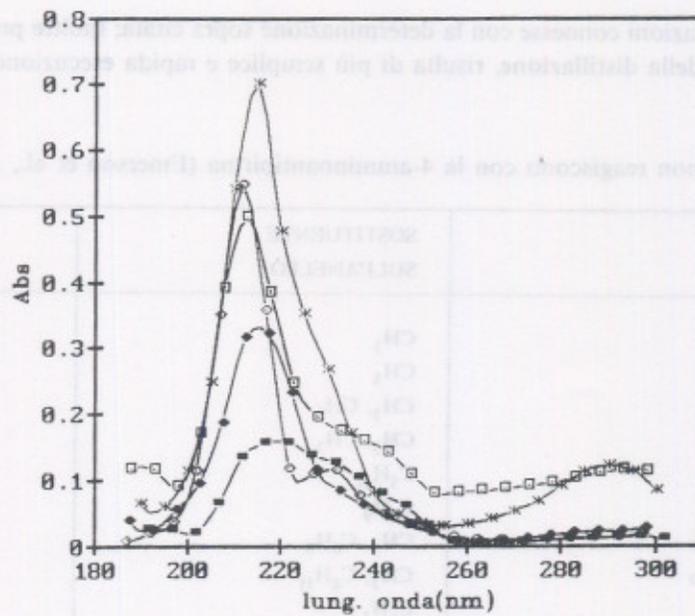


Fig. 1 - Spettri di assorbimento dei prodotti di reazione di alcuni clorofenoli con il monobromuro di iodio in cicloesano

- |                          |                        |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| (*) 2,4,6-triclorofenolo | (400 $\mu\text{g/L}$ ) | (●) 2,4,5-triclorofenolo | (100 $\mu\text{g/L}$ ) |
| (°) pentaclorofenolo     | (100 $\mu\text{g/L}$ ) | (▲) 2-clorofenolo        | (100 $\mu\text{g/L}$ ) |
| (◻) 2,4-diclorofenolo    | (100 $\mu\text{g/L}$ ) |                          |                        |

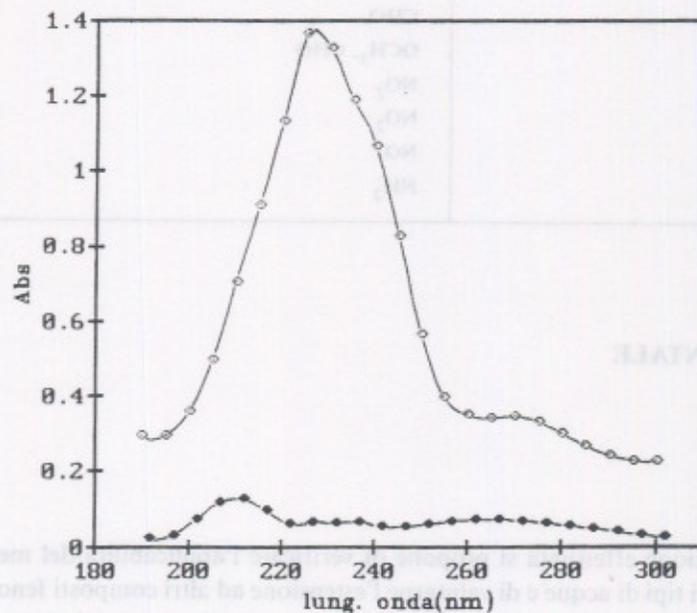


Fig. 2 - Spettri di assorbimento dei prodotti di reazione di nitrofenoli con il monobromuro di iodio in cicloesano

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| (°) 2-nitrofenolo     | (400 $\mu\text{g/L}$ ) |
| (●) 2,4-dinitrofenolo | (400 $\mu\text{g/L}$ ) |

Per quanto concerne i clorofenoli esaminati, c'è da notare che il pentaclorofenolo, il composto più pericoloso dal punto di vista ambientale, in quanto caratterizzato da più elevati fattori di bioconcentrazione negli organismi acquatici, non solo viene determinato, ma mostra il più alto valore di assorbività. Seguono nell'ordine 2,4-diclorofenolo, 2,4,5-triclorofenolo, 2,4,6-triclorofenolo e 2-clorofenolo, per il quale, peraltro, l'assorbimento non sembra particolarmente significativo.

Nel caso dei nitrofenoli, si osserva una netta diminuzione dei valori di assorbività passando dal 2-nitrofenolo al 2,4-dinitrofenolo, per il quale l'assorbività risulta praticamente trascurabile.

In Fig. 3 sono riportate le rette di taratura del fenolo e del pentaclorofenolo. Come si può osservare le rette sono lineari nell'intervallo 5-40  $\mu\text{g}$ , corrispondenti, nelle condizioni di analisi seguite, a concentrazioni di 20-160  $\mu\text{g}/\text{L}$  e presentano differenze non rilevanti a livello di assorbimento.

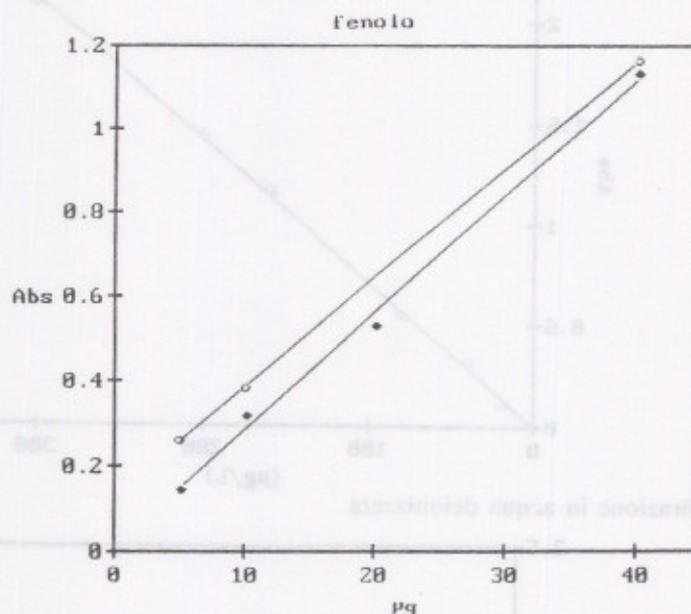


Fig. 3 - Rette di taratura del fenolo (°) e del pentaclorofenolo (•) ottenute con il metodo esaminato

I risultati fin qui illustrati evidenziano che il metodo al monobromuro di iodio può essere utilizzato per la determinazione di uno spettro di composti fenolici più ampio di quello considerato dagli autori ed in particolare per un gran numero di composti riportati dal Federal Register.

La sperimentazione è quindi continuata prendendo in esame matrici reali alle quali si sono aggiunte quantità note di fenoli e confrontando alcuni dei risultati ottenuti con i corrispondenti, derivati da misure effettuate con il metodo della 4-amminoantipirina.

#### ANALISI DI ACQUE NATURALI E DI SCARICO

Per effettuare la determinazione di composti fenolici in acque naturali e di scarico abbiamo fatto ricorso ad una retta di taratura ottenuta impiegando una miscela di fenoli (miscela di Fountaine) e non il solo fenolo.

Gli autori infatti (Font et al., 1985) consigliano nel loro lavoro di riferire i risultati ottenuti nell'analisi di matrici reali ad una miscela di fenoli costituita dal 60% di fenolo, 15% di ortocresolo, 15% di metacresolo e 10% di paracresolo (Fountain et al., 1974). Tale miscela simulerebbe meglio del solo fenolo l'insieme dei composti fenolici presenti nelle acque.

Nelle Figg. 4 e 5 si riportano le rette di calibrazione ottenute sia in acqua deionizzata che in acqua di mare. In acqua di mare si osserva una sensibile diminuzione dell'assorbanza (circa il 50%) ma la linearità viene comunque conservata.

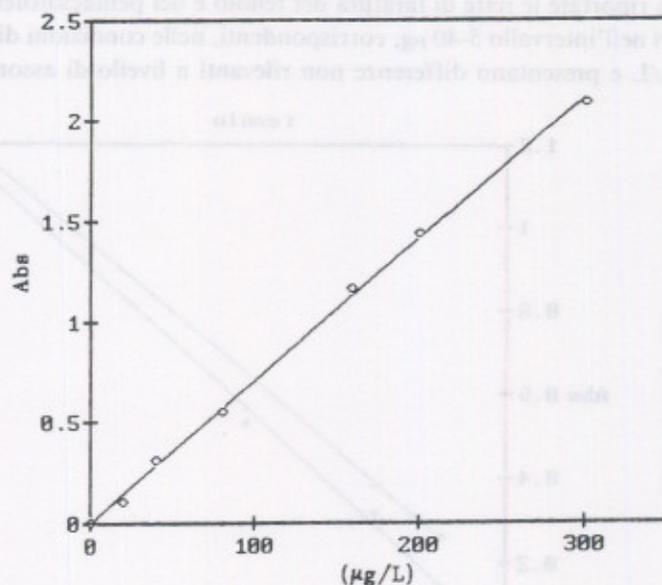


Fig. 4 - Retta di calibrazione in acqua deionizzata

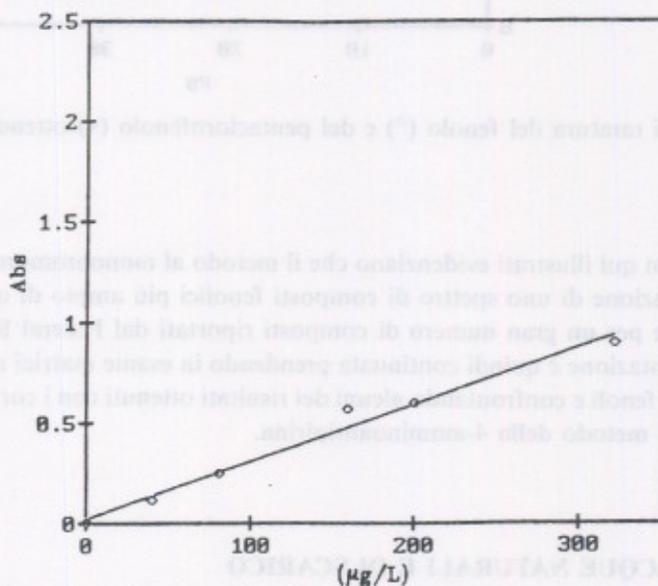


Fig. 5 - Retta di calibrazione in acqua di mare sintetica

I risultati delle analisi condotte su acque naturali e di scarico sono riportati in Tab. 3 e 4. Come si può osservare i recuperi dalle diverse matrici utilizzate (acque di fiume, acque di lago, acque di scarico) sono risultati soddisfacenti, con valori compresi tra 88 e 105%.

Tab. 3 - Determinazione di fenoli in acque naturali con il metodo UV al monobromuro di iodio

COMPOSIZIONE DEL CAMPIONE	CONC. ATTESA ( $\mu\text{g/L}$ )	CONC. TROVATA ( $\mu\text{g/L}$ )	RECUPERO (%)
Fiume Po	0	6	—
Fiume Po + 10 $\mu\text{g/L}$ di miscela di Fontaine	16	14	87,5
Lago di Bracciano	0	<1	—
Lago di Bracciano + 10 $\mu\text{g/L}$ di miscela di Fontaine	10	8,9	89
Acqua potabile	0	<1	—

Tab. 4 - Determinazione di fenoli in acque di scarico con il metodo UV al monobromuro di iodio

COMPOSIZIONE DEL CAMPIONE	CONC. ATTESA ( $\mu\text{g/L}$ )	CONC. TROVATA ( $\mu\text{g/L}$ )	RECUPERO (%)
Refluo da industria farmaceutica	—	10,99	—
Refluo industriale	—	1,31	—
Refluo industriale + 2 mg/l di miscela di Fontaine	3,31	3,49	105
Refluo da un impianto di trattamento biologico	—	0,097	—

Tutti i dati riportati in Tab. 3 e 4 sono medie di tre determinazioni.

Alcuni di questi campioni sono stati analizzati anche con il metodo tradizionale alla 4-amminoantipirina. Nel caso del campione del fiume Po il suddetto metodo ha fornito identico risultato (6  $\mu\text{g/L}$ ), mentre per i reflui industriali si sono ottenuti valori significativamente più bassi (0,2 contro 1,31 mg/L e 8,20 contro 10,99 mg/L). Tale discordanza è plausibile se si considera che soprattutto in reflui industriali possano essere presenti composti fenolici che sfuggono alla determinazione con la 4-amminoantipirina.

Infine sono state effettuate alcune prove per valutare la possibile interferenza derivante dagli acidi umici presenti nelle acque, ottenendo risultati confortanti. Ad eccezione di una prova che ha dato luogo ad un recupero leggermente più basso (91%), tutti gli altri erano compresi tra il 99 e il 102% in presenza di una concentrazione di acidi umici variabile tra 100 e 500  $\mu\text{g/L}$ .

Tab. 5 - Determinazione di fenoli con il metodo UV al monobromuro di iodio in presenza di acidi umici

CAMPIONE	CONC. DI FENOLI AGGIUNTI ( $\mu\text{g/L}$ )	CONC. DI ACIDI UMICI AGGIUNTI ( $\mu\text{g/L}$ )	CONC. DI FENOLI TROVATI ( $\mu\text{g/L}$ )
Acqua deionizzata	100	0	100
	100	100	101
	100	300	101
	100	500	102
Acqua potabile	100	0	99
	100	100	99
	100	300	100
	100	500	101
Acqua di fiume filtrata	100	0	99
	100	100	91
	100	300	101
	100	500	102

I campioni utilizzati in queste prove avevano un contenuto di fenoli inferiore al limite di rivelabilità del metodo ( $1 \mu\text{g/L}$ ).

**CONCLUSIONI**

Il metodo UV al monobromuro di iodio si è dimostrato idoneo per determinare un certo numero di composti fenolici potenzialmente pericolosi per l'ambiente.

Più sensibile di altri metodi UV, è particolarmente indicato nella determinazione di alcuni fenoli para sostituiti (non determinabili con il metodo alla 4-amminoantipirina) e clorofenoli (non determinabili mediante metodi spettrofluorimetrici).

Il metodo, per la sua semplicità e rapidità di esecuzione, risulta particolarmente vantaggioso se applicato su base routinaria.

#### BIBLIOGRAFIA

- APHA, AWWA e WPCF (1989): "Standard methods for the examination of water and wastewater", XVII<sup>th</sup> ed., (Washington, D.C., APHA), 5-49, 5-53.
- ASTM (1981): "Annual Book of ASTM Standards"; (Philadelphia, Pa., ASTM), Part 31, D1783, 801-806.
- BOSCH F., FONT G. & MANES G. (1987): "Ultraviolet spectrophotometric determination of phenols in natural and waste waters with iodine monobromide", *Analyst*, **112**, 1335-1337.

EMERSON E., BEACHAM H.H. & BEAGLE L.C. (1943): "The condensation of amino-antipyrine. II; A new color test for phenolic compounds", *J. Org. Chem.*, **8**, 417.

FOUTAINE J.E. et al. (1974): "New ultraviolet ratio spectrophotometric system for the determination of trace amounts of phenolic compounds", *Anal. Chem.*, **46**, 62-66.

IRSA (1977): "Metodi di campionamento per il controllo delle acque di scarico", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11**, vol. 4, 1-39.

IRSA (1979): "Fenoli-Composti distillabili che reagiscono con la 4-amminoantipirina", (scheda E-014), *Quad. Ist. Ric. Acque*, **11**.

PETTINE M. et al. (1987): "Gruppo 7: "Tensioattivi, oli minerali, grassi e oli vegetali, fenoli e aldeidi in: "Atti del convegno criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque: dieci anni di esperienze", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 385-451.

U.S. EPA (1987): "Federal Register", (Washington, D.C.), **52**, 131, 25861-25962.

Year	Substance	Code
1971	Formaldehyde	B-001
1980	Chloroform	B-002
1979	Phenol	B-003
1979	Phenol	B-004
1979	Phenol	B-005
1979	Phenol	B-006
1979	Phenol	B-007
1979	Phenol	B-008
1979	Phenol	B-009
1979	Phenol	B-010
1979	Phenol	B-011
1979	Phenol	B-012
1979	Phenol	B-013
1979	Phenol	B-014
1979	Phenol	B-015
1979	Phenol	B-016
1979	Phenol	B-017
1979	Phenol	B-018
1979	Phenol	B-019
1979	Phenol	B-020
1979	Phenol	B-021
1979	Phenol	B-022
1979	Phenol	B-023
1979	Phenol	B-024
1979	Phenol	B-025
1979	Phenol	B-026
1979	Phenol	B-027
1979	Phenol	B-028
1979	Phenol	B-029
1979	Phenol	B-030
1979	Phenol	B-031
1979	Phenol	B-032
1979	Phenol	B-033
1979	Phenol	B-034
1979	Phenol	B-035
1979	Phenol	B-036
1979	Phenol	B-037
1979	Phenol	B-038
1979	Phenol	B-039
1979	Phenol	B-040
1979	Phenol	B-041
1979	Phenol	B-042
1979	Phenol	B-043
1979	Phenol	B-044
1979	Phenol	B-045
1979	Phenol	B-046
1979	Phenol	B-047
1979	Phenol	B-048
1979	Phenol	B-049
1979	Phenol	B-050
1979	Phenol	B-051
1979	Phenol	B-052
1979	Phenol	B-053
1979	Phenol	B-054
1979	Phenol	B-055
1979	Phenol	B-056
1979	Phenol	B-057
1979	Phenol	B-058
1979	Phenol	B-059
1979	Phenol	B-060
1979	Phenol	B-061
1979	Phenol	B-062
1979	Phenol	B-063
1979	Phenol	B-064
1979	Phenol	B-065
1979	Phenol	B-066
1979	Phenol	B-067
1979	Phenol	B-068
1979	Phenol	B-069
1979	Phenol	B-070
1979	Phenol	B-071
1979	Phenol	B-072
1979	Phenol	B-073
1979	Phenol	B-074
1979	Phenol	B-075
1979	Phenol	B-076
1979	Phenol	B-077
1979	Phenol	B-078
1979	Phenol	B-079
1979	Phenol	B-080
1979	Phenol	B-081
1979	Phenol	B-082
1979	Phenol	B-083
1979	Phenol	B-084
1979	Phenol	B-085
1979	Phenol	B-086
1979	Phenol	B-087
1979	Phenol	B-088
1979	Phenol	B-089
1979	Phenol	B-090
1979	Phenol	B-091
1979	Phenol	B-092
1979	Phenol	B-093
1979	Phenol	B-094
1979	Phenol	B-095
1979	Phenol	B-096
1979	Phenol	B-097
1979	Phenol	B-098
1979	Phenol	B-099
1979	Phenol	B-100

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendita. Via Pizzardi, 128 - 00198 Roma (Tel. 06/47594). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

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

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A - (Parte generale)</b>			
• A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	1984	—
• A-002	Lineamenti di tecniche analitiche	1991	—
• A-003	Metodi di campionamento	1977	—
• A-004	Elaborazione dei risultati	1983	—
<b>Sezione B - (Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	1981
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	—
B-007	Salinità	—	—
B-008	Odore	1972	—
B-009	Torbidità	1972	—
<b>Sezione C - (Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	1988
C-002	Argento	1972	—
C-003	Arsenico	1972	1983
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	1990
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
C-026	Tellurio	—	1991

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Via Nizza, 128 - 00198 Roma (Tel. 8413419). 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
<b>Sezione D - (Determinazione di sostanze e parametri inorganici non metallici)</b>			
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
<b>Sezione E - (Determinazione di sostanze e parametri organici)</b>			
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
<b>Sezione F - (Determinazione di parametri biologici e microbiologici)</b>			
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
—	<b>Indicazioni generali</b>	
—	Fattori di conversione e di calcolo	
—	Campionamento	
<b>100</b>	<b>Caratteristiche chimico-fisiche</b>	
110	Trasparenza	1984
120	Temperatura	
130	Colore	
140	Salinità	1983
150	Materiale in sospensione	1984
160	pH	
170	Ossigeno disciolto	
<b>200</b>	<b>Specie metalliche</b>	
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	
<b>300</b>	<b>Specie inorganiche non metalliche</b>	
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
<b>400</b>	<b>Composti organici</b>	
410	Fenoli	
420	Oli minerali	1984
430	Tensioattivi anionici	
440	Composti organo-alogenati	
440.1	Pesticidi clorurati	1986
<b>500</b>	<b>Saggi biologici e microbiologici</b>	
510	Coliformi totali	1983
520	Coliformi fecali	1983
530	Streptococchi fecali	1983
540	Salmonelle	1984
550	Enterovirus	
560	Adenosintrifosfato (ATP)	1988
570.1	Clorofilla	1990
<b>600</b>	<b>Prove di tossicità</b>	
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, Via Nizza, 128 - 00198 Roma (Tel. 8413419). La spedizione viene effettuata con pagamento contro assegno.

ALLEGATO AL NOTIZIARIO METODI ANALITICI PER LE ACQUE  
ANNO 11 - N. 3 - GIUGNO-SETTEMBRE 1991

### 1. PRINCIPIO DEL METODO

I fenoli vengono determinati nelle acque naturali e di scarico mediante un metodo spettrofotometrico all'UV basato sulla reazione, a pH 1÷2, con monobromuro di iodio e successiva estrazione del prodotto in cicloesano.

La sensibilità del metodo e l'intensità dell'assorbimento non sono le stesse per composti fenolici diversi.

### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

Il metodo è applicabile direttamente ad acque naturali e di scarico con concentrazioni superiori a 1 µg/L.

### 3. INTERFERENZE E CAUSE DI ERRORE

Il sodio, potassio, ammonio, magnesio, calcio, bario, stronzio, cadmio, solfati, nitrati, perclorati, bicarbonati, silicati, acetato, citrato, tartrato, urea, glicina ed EDTA a concentrazioni di 1000 mg/L; manganese (II), ferro (III), arsenico (V) e borati a concentrazioni di 500 mg/L; nichel e zinco a concentrazioni di 250 mg/L; zirconio (IV) a 100 mg/L; oro (III) e bismuto a 50 mg/L; argento a 20 mg/L danno un'interferenza inferiore al 2% nella determinazione di 0,04 mg/L di fenolo.

Cloruri (3550 mg/L), fluoruri (800 mg/L), bromuri (160 mg/L) e ioduri (20 mg/L) danno un'interferenza negativa pari al 2% nella determinazione di 0,04 mg/L di fenolo.

### 4. CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE DEL CAMPIONE

Per il campionamento e la conservazione del campione bisogna operare secondo quanto previsto in «Metodi di campionamento per il controllo delle acque di scarico» (Quaderni IRSA II «Metodi Analitici per le Acque», vol. 4).

Poiché i composti fenolici in acqua possono essere facilmente ossidati, occorre procedere rapidamente all'analisi del campione, possibilmente lo stesso giorno del prelievo.

Le interferenze, dovute alla biodegradazione operata da specifici batteri presenti nelle acque, che possono tradursi in una diminuzione della quantità di fenoli da determinare, possono essere contenute conservando il campione a temperatura intorno a 4 °C od eliminate per cauta acidificazione del campione con acido fosforico ed aggiunta di solfato di rame ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 1 g/L).

### 5. APPARECCHIATURA

- Normale attrezzatura da laboratorio.
- Imbuti separatori da 250 mL.
- Spettrofotometro UV con vaschette in quarzo da 1 cm.
- Agitatore oscillante.

## 6. REATTIVI

Tutti i reagenti devono essere di grado analitico e l'acqua usata deve essere bidistillata o deionizzata e distillata. Le soluzioni vanno conservate in recipienti di vetro scuro.

### 6.1 *Cicloesano esente da fenolo*

Qualora si ottengano valori del bianco superiori a 0,040 unità di assorbanza si deve procedere ad una purificazione del cicloesano mediante estrazione con una soluzione di NaOH 2N.

### 6.2 *Soluzione concentrata di monobromuro di iodio (10 g/L)*

Sciogliere 1 g di monobromuro di iodio in 100 mL di cicloesano in matraccio tarato. La soluzione, conservata fuori del contatto con la luce, è stabile per almeno due mesi.

### 6.3 *Soluzione diluita di monobromuro di iodio (500 mg/L)*

Prelevare 5 mL della soluzione concentrata (6.2) e diluire a 100 mL con cicloesano in matraccio tarato. Questa soluzione va preparata giornalmente.

### 6.4 *Soluzione di acido solforico 1M*

Aggiungere cautamente a 90 mL di acqua 5,5 mL di acido solforico concentrato ( $d = 1,84$ ) e portare a volume di 100 mL con acqua. Si conserva in bottiglia di vetro.

### 6.5 *Soluzione di solfato di idrazina 1%*

Sciogliere 1 g di solfato di idrazina in 100 mL di acqua.

### 6.6 *Soluzione di solfato di rame (II) 10%*

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

### 6.7 *Acido fosforico concentrato (85%)*

### 6.8 *Soluzione concentrata di fenolo (1000 mg/L) (1 mL = 1 mg)*

Sciogliere 1000 mg di fenolo ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) puro in acqua e portare a volume a 1000 mL.

### 6.9 *Soluzione concentrata di o-cresolo (1000 mg/L) (1 mL = 1 mg)*

Trasferire 1 mL di o-cresolo ( $d = 1,04$ ) in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

### 6.10 *Soluzione concentrata di m-cresolo (1000 mg/L) (1 mL = 1 mg)*

Trasferire 1 mL di m-cresolo ( $d = 1,04$ ) in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

### 6.11 *Soluzione concentrata di p-cresolo (1000 mg/L) (1 mL = 1 mg)*

Trasferire 1 mL di p-cresolo ( $d = 1,03$ ) in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

### 6.12 *Soluzione concentrata di Fountaine (1000 mg/L)*

Trasferire in un matraccio tarato da 100 mL, 60 mL della soluzione concentrata di fenolo (6.8), 15 mL della soluzione di o-cresolo (6.9), 15 mL della soluzione concentrata di m-cresolo (6.10) e 10 mL della soluzione concentrata di p-cresolo (6.11).

### 6.13 *Soluzione diluita di Fountaine (1 mg/L) (1 mL = 0,001 mg)*

Introdurre 1 mL della soluzione concentrata di Fountaine (6.13) in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua. Questa soluzione va preparata giornalmente. Questa soluzione è in

grado di simulare meglio del solo fenolo la composizione di una miscela di fenoli tipica di un'acqua di scarico.

#### 6.14 Solfato di sodio anidro.

### 7. PROCEDIMENTO

#### 7.1 Taratura

Trasferire con pipetta tarata 0, (bianco), 2, 5, 10, 20, 40, 80 mL della soluzione di Fountaine in imbuto separatori e portare a 250 mL con acqua in modo da ottenere concentrazioni pari a 0, 8, 20, 40, 80, 160, 320  $\mu\text{g/L}$ . Procedere come descritto al punto 7.2

Effettuare le letture spettrofotometriche alla lunghezza d'onda di 223 nm usando celle da 1 cm di cammino ottico.

Tracciare il grafico di taratura ponendo in ascisse le concentrazioni della miscela di Fountaine espresse in  $\mu\text{g/L}$  e in ordinate i valori di assorbanza delle soluzioni corrispondenti.

#### 7.2 Dosaggio del campione

Prelevare 250 mL di campione oppure una sua aliquota (in tal caso portare a 250 mL con acqua distillata) in modo da avere una concentrazione finale che rientri nell'intervallo di validità della legge di Lambert-Beer.

Aggiungere un volume di acido solforico 1M sufficiente ad ottenere un pH finale compreso tra 1 e 2. Aggiungere 10 mL della soluzione diluita di monobromuro di iodio (6.3) ed agitare il campione per 15 minuti mediante un agitatore oscillante.

Aggiungere con una pipetta tarata 5 mL della soluzione di solfato di idrazina al 1% (6.5) ed agitare fino a scomparsa della colorazione della fase organica e poi per altri 1-2 minuti.

Attendere la separazione delle fasi, quindi raccogliere la fase organica, filtrata attraverso uno strato di solfato di sodio anidro (6.17) posto su lana di vetro, direttamente nelle celle di misura.

### 8. CALCOLI

Costruire il grafico di taratura A vs. C ( $\mu\text{g/L}$ ); entrare nel grafico con i valori di assorbanza letti per i campioni in esame e ricavare la corrispondente concentrazione di fenoli ( $\mu\text{g/L}$ ). Tale concentrazione dovrà essere eventualmente corretta se in precedenza sono state effettuate sul campione operazioni di diluizione.

### 9. PRECISIONE ED ACCURATEZZA

Prove di precisione, articolate in dieci determinazioni su campioni sintetici e reali hanno fornito valori di deviazione standard relativa compresi tra 3 e 10% nell'intervallo  $0,004 \div 0,16 \text{ mg/L}$  e valori di recupero compresi tra 88 e 105%.

