

DETERMINAZIONE DEI NITRITI (AZOTO NITROSO). METODO SPETTRO-FOTOMETRICO ALLA SOLFANILAMMIDE E ALLA NAFTILETILEN-DIAMMINA

0. Generalità e definizioni

La presenza di ioni nitrito nell'acqua è dovuta all'incompleta ossidazione dell'azoto ammoniacale di varia provenienza e alla riduzione dello ione nitrato.

1. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque potabili e da potabilizzare, siano esse superficiali o sotterranee. Eseguendo il dosaggio su 40 mL di acqua, come prescritto dal metodo, si possono determinare da 0,0075 a 0,075 mg/L di NO_2^- usando vaschette con un cammino ottico di 5 cm e da 0,075 a 0,75 mg/L di NO_2^- usando vaschette con un cammino ottico di 1 cm. Per concentrazioni di nitriti più elevate si impiega un volume minore di acqua.

2. Principio del metodo

La solfanilammide viene diazotata a pH 1,5 - 2,0 dall'acido nitroso ed il diazocomposto che ne risulta viene copulato con la N-(1-naftil)-etilendiammina; si ottiene così un diazocomposto colorato la cui assorbanza viene misurata a 543 nm. In queste condizioni operando con celle con cammino ottico da 1 cm, l'azocomposto colorato segue la legge di Lambert-Beer fino a 0,6 mg/L di ione nitroso.

3. Interferenze e cause di errore

Il metodo non è influenzato dai normali anioni e cationi presenti in un'acqua destinata al consumo umano e da variazioni limitate della temperatura (15-30°C) al momento dell'analisi. Interferiscono il tricloruro di azoto, il rame (II) se superiore a 0,5 mg/L, in quanto catalizza la decomposizione del sale di diazonio provocando risultati in difetto, ed infine i forti agenti ossidanti e riducenti.

Si ha interferenza nel caso che l'acqua da analizzare risulti torbida (come tale o lo divenga durante l'analisi, in quanto contenente metalli che al pH di reazione in ambiente cloridrico possono formare precipitati alla concentrazione in cui vengono a trovarsi) e nel caso che sia colorata e assorba alla lunghezza d'onda di misura.

In questi casi operare come indicato in **10. "Casi particolari"**.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

L'acqua deve essere preferibilmente campionata in recipienti di vetro borosiliceo e l'analisi effettuata al più presto possibile e comunque entro 24 ore dal prelievo, evitando l'aggiunta di conservanti che potrebbero creare problemi di interferenza. Le bottiglie vanno riempite completamente senza lasciare aria tra l'acqua ed il tappo e conservate al riparo dalla luce e ad una temperatura inferiore a 5°C. Il volume minimo consigliato di campione da prelevare per questa determinazione è di 100 mL.

Versione on-line su sito www.iss.it

5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata almeno equivalente alla classe "B" e preferibilmente alla classe "A".

Tra i vari sistemi proponibili per il lavaggio della vetreria risulta conveniente quello che impiega acido cloridrico, seguito da un abbondante risciacquo con acqua.

Attrezzatura comune in laboratorio e:

5.1. Spettrofotometro per il visibile, in grado di operare a 543 nm e munito di vaschette con cammino ottico da 1 e 5 cm.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica e l'acqua usata deve essere distillata o distillata e deionizzata.

6.1. Acido solforico diluito 1+1 v/v

A 100 mL di acqua aggiungere, cautamente e sotto costante agitazione, 100 mL di acido solforico concentrato (H_2SO_4 , $d = 1,83$ g/mL), raffreddare e conservare in bottiglia tappata.

6.2. Soluzione di solfanilammide (SA) all'1% m/v

Pesare 1,0 g di 4-amminobenzenesulfonammide ($C_6H_8N_2O_2S$) e solubilizzare in una soluzione contenente 10 mL di acido cloridrico (HCl, $d = 1,18$ g/mL) e 70 mL di acqua. Diluire a 100 mL con acqua. Il prodotto solido può alterarsi all'aria e alla luce.

La soluzione, conservata in bottiglia scura, è stabile per molti mesi.

6.3. Soluzione di naftiletilendiammina (NEDA) allo 0,1 % m/v

Pesare 0,10 g di N-(1-naftil)-etilendiammina dicloruro ($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$) in 100 mL di acqua.

La soluzione, conservata in bottiglia scura, è stabile per un mese; deve comunque essere rinnovata quando imbrunisce.

6.4. Soluzione di riferimento concentrata, NO_2^- circa 150 mg/L

Pesare 0,23 g di sodio nitrito anidro ($NaNO_2$) seccato a 110°C per un'ora. Solubilizzare, aggiungere 1 mL di cloroformio e diluire esattamente a 1000 mL con acqua in matraccio tarato.

Conservata al buio la soluzione è stabile per almeno 1 mese.

Il sodio nitrito solido va conservato al riparo dall'aria e dall'umidità, perché può ossidarsi.

Il suo titolo può essere controllato come segue:

sciogliere in acqua una quantità esattamente nota (P), intorno a 0,616 g di $NaNO_2$, e diluire a 500 mL in matraccio tarato.

Prelevare ed introdurre in beute a tappo smerigliato aliquote da 25,0 mL di soluzione a titolo noto di potassio permanganato ($KMnO_4$) 0,01 M, aggiungere 10 mL di acido solforico 1+1 (6.1.) e 25,0 mL della soluzione di nitrito, immergendo la punta della buretta nella soluzione acida di permanganato. Chiudere la beuta, agitare e scaldare a 70-80°C. Decolorare la soluzione con 25,0 mL di soluzione a titolo noto di sodio ossalato 0,025 M (3,350 g di $Na_2C_2O_4$ in 1000 mL.). Titolare l'eccesso di ossalato con la soluzione di $KMnO_4$ 0,01 M fino a lieve colorazione rosa.

La quantità in grammi di ione nitroso (NO_2^-) contenuto in 1 g di $NaNO_2$ è ricavata secondo la formula:

$$\text{NO}_2^- \text{ (g)} = \frac{(V_a + V_d) \cdot F_1 - V_c \cdot F_2}{V_b \cdot P \cdot 1000} \cdot 1,1502 \cdot 500$$

dove:

- V_a sono i mL di soluzione a titolo noto di permanganato prelevati;
 V_b sono i mL di soluzione di nitrito aggiunti ;
 V_c sono i mL di soluzione a titolo noto di sodio ossalato aggiunti;
 V_d sono i mL di permanganato a titolo noto impiegati nella titolazione;
 P è il peso in grammi di sodio nitrito;
 F_1, F_2 sono rispettivamente i fattori esatti di correzione delle soluzioni di permanganato e di ossalato usati;
1,1502 è la massa equivalente dello ione nitroso espresso in grammi.

6.5. Soluzione di riferimento diluita "A", circa 750 µg/L di NO_2^-

Prelevare 5,00 mL di soluzione di riferimento concentrata (6.4.) e diluire esattamente a 1000 mL con acqua in matraccio tarato.

La soluzione è stabile per un giorno.

L'esatto contenuto di ione nitroso deve essere calcolato sulla base della pesata effettuata e del titolo del sodio nitrito utilizzato per preparare la soluzione di riferimento (6.4.).

6.6. Soluzione di riferimento diluita "B", circa 75 µg/L di NO_2^-

Prelevare 50,0 mL di soluzione di riferimento diluita "A" (6.5.) e diluire esattamente a 500 mL con acqua in un matraccio tarato.

La soluzione è stabile per un giorno.

L'esatto contenuto di azoto nitroso deve essere calcolato sulla base del valore calcolato per la soluzione di riferimento (6.5.).

7. Procedura di misura

7.1. Curva di taratura

7.1.1. Intervallo di misura da 0,3 a 3 µg (0,0075 - 0,075 mg/L NO_2^-).

Introdurre in matracci tarati da 50 mL, volumi di soluzione di riferimento diluita "B" (6.5.) da 4,00 a 40,0 mL, corrispondenti a 0,3-3,0 µg NO_2^- . Aggiungere acqua fino a 40 mL e, agitando dopo ogni aggiunta, 1 mL di soluzione di SA (6.1.) e, dopo 2-3 min., 1 mL di soluzione di NEDA (6.3.).

Diluire a 50 mL con acqua e lasciare sviluppare il colore per 10-15 min.

Misurare l'assorbanza A_m a 543 nm in vaschette aventi un cammino ottico di 5 cm, usando acqua come riferimento.

Effettuare una prova in bianco operando come sopra descritto ed utilizzando acqua invece della soluzione di riferimento (6.5.); misurare l'assorbanza contro acqua come riferimento. Costruire la curva di taratura su carta millimetrata ponendo in ordinata le assorbanze nette calcolate sottraendo dalle assorbanze lette l'assorbanza della prova in bianco ed in ascissa le corrispondenti quantità di ione nitroso (NO_2^-) espresso in µg.

7.1.2. Intervallo di misura da 3,0 a 30,0 µg (0,075 - 0,75 mg/L NO₂⁻).

Con lo stesso procedimento di cui al punto 7.1.1. misurare, in vaschette da 1 cm di cammino ottico, l'assorbanza di soluzioni preparate introducendo nei matracci tarati volumi da 4,0 a 40,0 mL di soluzione di riferimento diluita "A" (6.5.) corrispondenti a 3-30 µg di NO₂⁻. Costruire la curva di taratura su carta millimetrata, ponendo in ordinata le assorbanze nette calcolate sottraendo dalle assorbanze lette l'assorbanza della prova in bianco ed in ascissa le corrispondenti quantità di ione nitroso (NO₂⁻) espresso in µg.

8.2. Determinazione

8.2.1. Introdurre un'aliquota del campione esattamente misurata pari a 40 mL, o se inferiore diluire a 40 mL con acqua, in un matraccio tarato da 50 mL ed assicurarsi che il pH sia compreso fra 6 e 8; eventuali correzioni si possono fare per aggiunta di acido cloridrico o sodio idrato (soluzioni 0,1 M).

8.2.2. Seguire lo stesso procedimento descritto per la costruzione della curva di taratura (7.1.1.). Effettuare anche una prova in bianco dei reagenti seguendo lo stesso procedimento ma utilizzando acqua al posto del campione. Contemporaneamente si effettua una prova in bianco dei reagenti seguendo lo stesso procedimento con acqua al posto del campione.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Nel campione di acqua in esame la concentrazione dello ione nitrito, espressa in mg/L di NO₂⁻, è data dalla seguente formula:

$$\text{NO}_2^-(\text{mg/L}) = \frac{A}{V}$$

dove:

- A sono i microgrammi di NO₂⁻ ricavati dal grafico di taratura e presenti nei 50 mL finali;
- V è il volume, espresso in mL, del campione prelevato per il dosaggio spettrofotometrico.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Al presente non vengono indicate la precisione e l'accuratezza.

10. Casi particolari

10.1. Presenza di torbidità

In presenza di torbidità maggiore di 1 NTU (Nephelometric Turbidity Units = Unità di torbidità nefelometrica) filtrare il campione attraverso un filtro con porosità 0,45 µm, scartando i primi 50 mL di filtrato. Eseguire la misura come precedentemente descritto e tenendo conto al momento della valutazione del risultato finale della prova.

10.2. Campione colorato

Correggere l'interferenza data dal colore del campione effettuando una misura dell'assorbanza di un'aliquota del campione, identica a quella utilizzata per la determinazione e trattata nello stesso modo, omettendo però l'aggiunta del reagente che sviluppa il colore. Detrarre questa assorbanza dall'assorbanza letta per il campione, prima di ricavare la quantità di NO_2^- dalla curva di taratura.

BIBLIOGRAFIA

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed. Washington, D.C., 1992.
RODIER, J. *L'analyse de l'eau*. Dunod technique, 1978.
UNICHIM METODO 939, 1994.