

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

**Metodi di analisi per le acque destinate
al consumo umano**

A cura di
Massimo Ottaviani e Lucia Bonadonna
Laboratorio di Igiene Ambientale

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN

97/8

Istituto Superiore di Sanità
Metodi di analisi per le acque destinate al consumo umano.
A cura di Massimo Ottaviani e Lucia Bonadonna
1997, ii, 182 p. Rapporti ISTISAN 97/8

Il manuale raccoglie i metodi di analisi per le acque destinate al consumo umano, elaborati nell'ambito della seconda Sottocommissione del Comitato permanente di studio ex-articolo 9 del DM 26 marzo 1991, istituita presso il Ministero della Sanità e concernente norme tecniche per i metodi analitici di riferimento delle acque destinate al consumo umano. Sono riportati i metodi chimici e microbiologici relativi ai parametri compresi nei controlli C1, C2 e C3 dell'Allegato II del DPR 236/88.

Parole chiave: Acque potabili, Metodi analitici

Istituto Superiore di Sanità
Analytical methods for drinking water.
Edited by Massimo Ottaviani and Lucia Bonadonna
1997, ii, 182 p. Rapporti ISTISAN 97/8 (in Italian)

These analytical methods for drinking water were elaborated by the second Subcommittee of the Permanent study committee ex-article 9 of the Italian Ministerial Decree (DM) of March 26, 1991, established at the Ministry of Health. The methods concern the chemical and microbiological parameters included in the C1, C2 and C3 controls of the Annex II of the Decree of the President of the Republic (DPR) 236/88.

Key words: Analytical methods, Drinking water

INDICE

Introduzione	1
2 ^a Sottocommissione del Comitato Permanente di Studio	3
Parte I. Metodi per la determinazione dei parametri organolettici, fisici, chimico-fisici e chimici	5
Determinazione del colore	7
Determinazione della torbidità. Metodo nefelometrico alla formazina	11
Determinazione dell'odore	15
Determinazione del sapore	21
Misura della temperatura	27
Misura del pH. Metodo potenziometrico	30
Determinazione della conducibilità elettrica specifica. Metodo conduttimetrico ..	35
Determinazione dei cloruri. Titolazione argentometrica con indicatore colorimetrico	40
Determinazione dei solfati. Metodo turbidimetrico	44
Determinazione del calcio. Metodo titrimetrico all'EDTA	48
Determinazione della durezza totale. Metodo titrimetrico all'EDTA	52
Determinazione del residuo fisso a 180°C. Metodo gravimetrico	56
Determinazione dei nitrati (azoto nitrico). Metodo spettrofotometrico diretto all'UV	59
Determinazione dei nitriti (azoto nitroso). Metodo spettrofotometrico alla solfanilammide e alla naftiletildiammina	63
Determinazione dell'ammoniaca (azoto ammoniacale). Reattivo di Nessler: procedimento diretto o dopo distillazione a pH 9,5	68
Determinazione dell'ossidabilità al permanganato. Metodo titrimetrico	74
Determinazione dei solidi indisciolti. Metodo gravimetrico	78
Determinazione del cloro libero e del cloro totale. Metodo colorimetrico alla N,N,-Dietil-p-fenildiammina	81

Determinazione del ferro. Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica	90
Determinazione del cadmio. Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica	103
Determinazione del cromo. Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica	116
Determinazione del piombo. Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica	129
Parte II. Metodi per la ricerca e la determinazione dei parametri microbiologici ..	143
Modalità di campionamento e di trasporto dei campioni	145
Metodi di analisi	152
Determinazione dei coliformi totali	156
Determinazione dei coliformi fecali	167
Determinazione degli streptococchi fecali	173
Conteggio delle colonie su agar a 36°C e a 22°C	179

INTRODUZIONE

Il DPR 236/88, relativo alla attuazione della Direttiva CEE n. 80/778 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, riporta nell'Allegato III i metodi analitici di riferimento per i parametri organolettici, fisici, chimico-fisici, chimici e microbiologici. Al fine di elaborare in modo omogeneo i metodi di analisi stabiliti dalla legislazione, nell'ambito del Comitato Permanente di Studio (CPS) sulle acque (ex art. 9, D.M. 26 marzo 1991), è stata istituita una Sottocommissione di Studio presso il Ministero della Sanità. Tale Sottocommissione ha coinvolto, sia esperti del Ministero e dell'Istituto Superiore di Sanità, sia esperti e tecnici appartenenti a differenti istituzioni nazionali (Università, Consiglio Nazionale per le Ricerche, Presidi Multizonali di Prevenzione, Agenzie Regionali per la Prevenzione e l'Ambiente e Aziende acquedottistiche).

In questo primo elaborato sono stati raccolti i metodi analitici dei parametri inseriti nel *controllo minimo* C₁, *normale* C₂ e *periodico* C₃, così come previsto dalla Tabella A dell'Allegato II del DPR 236/88.

Nella stesura e descrizione dei metodi di analisi è stato tenuto conto in particolare della necessità di prevedere tecniche analitiche derivanti anche dalla esperienza maturata da ciascuna struttura nel campo del controllo di qualità delle acque. Inoltre, a fronte di una indicazione di carattere tecnico dettata dalla legislazione italiana, l'elaborazione dei metodi riportati vuole essere uno strumento applicativo utile alla pianificazione e alla unificazione delle procedure analitiche per tutte le strutture che operano nel settore del controllo della qualità delle acque destinate al consumo umano. A tale esigenza è dovuto il fatto che alcune tecniche strumentali non sono state riportate; ciò non significa che non possano essere utilizzate da quelle strutture e/o laboratori dotati di capacità operative e professionali adeguate.

Nella presentazione dei metodi è stata curata, nei limiti del possibile, l'omogeneità della struttura di esposizione, sebbene per i metodi microbiologici, la natura stessa delle procedure di analisi, abbia reso complesso il rispetto del formato standard adottato per i metodi chimici, fisici e chimico-fisici. Nel caso di alcuni parametri microbiologici, per i quali era disponibile più di una procedura di analisi, anche al di fuori di quella prevista dalla legislazione, è stato indicato più di un metodo, elaborato anche in funzione degli aggiornamenti analitici proposti in sede europea e internazionale (EPA) o indicati nelle linee guida dall'OMS.

L'evoluzione delle conoscenze scientifiche e lo sviluppo di nuove tecnologie strumentali utilizzate nel settore possono comportare una inadeguatezza delle metodologie proposte. A questo scopo è previsto un aggiornamento delle metodiche nel tempo che terrà conto anche delle esperienze applicative e di validazione nel frattempo

intervenute e degli eventuali suggerimenti che perverranno alla Sottocommissione da parte degli operatori del settore. Nel frattempo i lavori della Commissione proseguono per la redazione dei metodi analitici relativi ai parametri del *controllo occasionale* C₄.

La Sottocommissione ringrazia UNICHIM per l'apporto e la collaborazione forniti.

**Il Coordinatore della 2^a Sottocommissione
del Comitato Permanente di Studio
Massimo Ottaviani**

**2^a Sottocommissione di Studio del Comitato Permanente di Studio (CPS)
ex articolo 9 del D.M. 26 marzo 1991 concernente norme tecniche per i
metodi analitici di riferimento delle acque destinate al consumo umano**

Coordinatore: Dott. M. Ottaviani I.S.S., Roma

Dott. L. Bonadonna	I.S.S., Roma
Dott. A. Borgioli	A.C.E.A., Roma
Dott. A. Cavallaro	P.M.P., Milano
Dott. O. Conio	A.M.G.A., Genova - UNICHIM, Milano
Dott. S. De Fulvio	Esperto del Ministero della Sanità, Roma
Dott. G. Ferri	A.R.P.A.T., Pisa
Dott. T. La Noce	C.N.R. - I.R.S.A., Roma
Prof. V. Leoni	Università "La Sapienza", Roma
Dott. L. Lipani	P.M.P., Catania
Dott. G. Mancini	P.M.P., Roma
Dott. O. Piombino	P.M.P., Napoli
Dott. G. Sarritzu	P.M.P., Cagliari
Dott. N. Sarti	Ministero della Sanità, Roma
Dott. E. Veschetti	I.S.S., Roma
Prof. L. Villa	Università "Tor Vergata", Roma
Dott. M. Vitali	Università "La Sapienza", Roma

Segreteria: Dott. C. Arcà Ministero della Sanità, Roma

Parte I

**METODI PER LA DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI
ORGANOLETTICI, FISICI, CHIMICO-FISICI E CHIMICI**

DETERMINAZIONE DEL COLORE

0. Generalità e definizioni

Il colore di un'acqua viene generalmente impartito da sostanze organiche, quali acidi umici e fulvici (ai quali può essere attribuita una colorazione giallo - bruna) o dai sali di alcuni metalli come ferro, manganese e rame.

Osservando la luce trasmessa attraverso uno spessore di alcuni metri, il colore dell'acqua risulta naturalmente variabile nella tonalità del blu. La presenza di sostanze estranee colorate determina una variazione del colore tra infinite tonalità.

Deve essere distinto il colore apparente, dovuto alle sostanze disciolte e in sospensione nell'acqua, da quello vero, dovuto solo alle sostanze disciolte.

Viene definita come **unità Pt/Co** o **unità Hazen** il colore prodotto da una soluzione contenente 1 mg/L di Platino (esacloroplatinato) in presenza di 2 mg/L di Cobalto (cloruro esaidrato).

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per acque sorgive, di falda, di fiume e di lago e per acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

Il metodo può essere applicato a campioni nei quali il colore di base sia simile a quello della soluzione di riferimento al platino - cobalto (giallo - bruno).

2. Principio del metodo

La procedura analitica si basa sul confronto visivo tra il campione in esame ed una o più soluzioni di riferimento preparate in condizioni univocamente definite.

Possono essere utilizzati due metodi:

- *metodo a*: determinazione semiquantitativa, da utilizzare per il controllo sommario del colore, mediante comparazione dell'intensità di colore del campione con quella di una soluzione di riferimento.
- *metodo b*: determinazione quantitativa mediante comparazione dell'intensità di colore del campione con quella di soluzioni di riferimento a varie concentrazioni. Tale metodo consente di misurare un'intensità di colore pari a 1 mg/L di Pt/Co.

3. Interferenze e cause di errore

Errori nella misura del colore sono causati dalla presenza nel campione di torbidità, sostanze in sospensione e sedimenti; prima di procedere alla comparazione visiva del colore è necessario, quindi, rimuovere tali interferenti mediante filtrazione dell'acqua su membrana o centrifugazione.

Il colore dell'acqua viene notevolmente influenzato dal pH: un aumento del pH determina aumento del colore.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro pulite con tappo smerigliato ed aventi un volume minimo di 500 mL. Trasportare il campione in borse refrigerate ed eseguire la determinazione nel minor tempo possibile dal momento del prelievo per evitare che fenomeni fisici, chimici e biochimici possano provocare alterazioni e variazioni di colore. Il campione può essere conservato al massimo per 24 - 48 ore se mantenuto a 4°C in recipienti di vetro scuro riempiti completamente.

5. Apparecchiatura

La vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione almeno equivalente alla classe "B", preferibilmente alla classe "A".

5.1. Serie di cilindri di Nessler con vetro ottico incolore, tacca di riferimento a 100 mL di capacità e fondo riportato di vetro ottico incolore a facce piane e parallele. I cilindri devono avere le seguenti dimensioni (indicative): diametro interno 26 mm, altezza totale 220 mm.

5.2. Centrifuga da laboratorio

5.3. Superficie bianca opaca (lastra di vetro opaca)

5.4. Apparecchiatura di microfiltrazione con membrane a porosità 0,45 µm

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica e acqua distillata o acqua di purezza equivalente.

6.1. Cloroplatinato di potassio (K_2PtCl_6)

6.2. Cloruro di Cobalto esaidrato ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)

6.3. Acido cloridrico concentrato ($d = 1,18$ g/mL)

6.4. Soluzione di riferimento al platino - cobalto

Sciogliere 1,245 g di cloroplatinato di potassio (6.1.) (pari a 0,500 g di platino metallico) e 1,000 g di cloruro di cobalto (6.2.) in circa 500 mL di acqua. Aggiungere 100 mL di acido cloridrico concentrato (6.3.) e portare al volume di 1000 mL con acqua in un matraccio tarato.

Il colore convenzionale della soluzione è pari a 500 unità Pt - Co (Hazen).

La soluzione è stabile per 6 mesi se conservata in bottiglia di vetro, al buio e a temperatura inferiore a 30°C.

6.5. Soluzioni di riferimento

Porre in una serie di matracci tarati da 250 mL 0,5 - 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 - 12,5 - 15,0 - 17,5 - 20,0 - 25,0 - 30,0 - 35,0 mL esattamente misurati della soluzione di riferimento (6.4.). Portare a volume con acqua distillata.

Le soluzioni contengono rispettivamente 1 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 - 30 - 35 - 40 - 50 - 60 e 70 mg/L di Pt che corrispondono agli stessi valori della scala di colore Pt - Co (Hazen). Le soluzioni sono stabili per un mese se conservate in bottiglie di vetro, al buio e a temperatura inferiore a 30°C.

7. Procedura di misura

7.1. Pretrattamento del campione

Se il campione di acqua contiene sostanze in sospensione o sedimento, è necessario sottoporlo al procedimento di centrifugazione o microfiltrazione. Operare sul supernatante o su un filtrato perfettamente limpido.

La filtrazione su carta non può essere eseguita in quanto può determinare la decolorazione del campione.

7.2. Metodo a: valutazione semiquantitativa del colore

Riempire un cilindro di Nessler fino al tratto di taratura con un'aliquota del campione eventualmente centrifugata o filtrata. Confrontare l'intensità di colore del campione con quella di una soluzione di riferimento corrispondente a 10 mg/L di Pt (6.5.).

La determinazione deve essere eseguita in presenza di luce naturale non diretta, guardando parallelamente all'asse dei cilindri di Nessler appoggiati su una superficie bianca opaca.

7.3. Metodo b: valutazione quantitativa del colore

Procedere come al punto 7.2., ma effettuare il confronto dell'intensità del colore del campione con quelle di una serie di soluzioni di riferimento (6.5.).

8. Calcolo ed espressione del risultato

8.1 Se è stato seguito il **metodo a (7.2.)**, il risultato della determinazione viene espresso semplicemente nei tre modi seguenti:

- colore < 10 Hazen
- colore = 10 Hazen
- colore > 10 Hazen

Nel caso in cui il colore risulti > 10 Hazen è consigliabile ripetere la determinazione usando il metodo b (7.3.).

8.2 Se è stato seguito il **metodo b (7.3.)**, il risultato della determinazione del colore viene espresso in numeri interi.

Quando il colore del campione è compreso tra due soluzioni di misura usare l'espressione:

colore < soluzione di riferimento con intensità maggiore

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Al presente non vengono indicate precisione ed accuratezza del metodo.

BIBLIOGRAFIA

ISO 7887. Water Quality: Examination and Determination of Colour, 1985.

APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed. Washington, D.C., 1992.

EPA. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1983.

OMS. Directives de qualité pour l'eau de boisson., 1985.

UNICHIM METODO 925, 1994.

DETERMINAZIONE DELLA TORBIDITÀ. METODO NEFELOMETRICO ALLA FORMAZINA

0. Generalità e definizioni

La torbidità è la riduzione della trasparenza di un liquido per la presenza di sostanze insolubili in sospensione.

Nell'acqua è causata dalla presenza di materiali indisciolti quali plankton, composti organici, sostanze minerali ed altro. E' però difficile correlare la torbidità al contenuto di solidi in sospensione nell'acqua, perché la prima è anche funzione della dimensione delle particelle e del loro indice di rifrazione.

Oltre ad avere rilevanza ai fini delle caratteristiche organolettiche, la torbidità può alterare la qualità batteriologica di un'acqua sia direttamente, in seguito all'adsorbimento dei microrganismi sulla superficie dei solidi in sospensione, sia indirettamente influenzando i processi di disinfezione (aumento della richiesta di disinfettante, diminuzione dell'effetto dei raggi UV, ecc.)

E' comunque dimostrato che sino a 5 NTU (nephelometric turbidity units) non si ha un peggioramento della disinfezione, se tale operazione è condotta correttamente (concentrazione di disinfettante e tempo di contatto sufficienti).

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago e le acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti

Il metodo è applicabile nell'intervallo compreso tra 0,05 e 40 NTU.

Se la torbidità è superiore a 40 NTU è possibile effettuare la determinazione applicando il presente metodo dopo aver diluito il campione con acqua esente da torbidità. Ciò è necessario perché al di sopra di 40 NTU non vi è più linearità tra le misure della luce diffratta e la torbidità stessa.

2. Principio del metodo

Nel caso di sostanze finemente disperse la torbidità può essere determinata misurando l'intensità della luce diffusa.

In pratica si compara l'intensità della luce diffusa dal campione in esame con quella diffusa da una sospensione standard in condizioni fisiche e strumentali univocamente definite.

Lo standard utilizzato nel presente metodo è la formazina.

Ad una sospensione di tale sostanza (in concentrazione definita) è assegnato convenzionalmente il valore di 40 Unità di Torbidità Nefelometriche (NTU), a volte indicate anche come "Unità di Torbidità della Formazina" (FTU).

La torbidità della sospensione a 40 NTU è approssimativamente eguale a 40 unità di torbidità Jackson (vecchia unità utilizzata nelle misure effettuate con il torbidimetro a candela). La corrispondenza tra la scala Jackson (JTU) e quella alla formazina è limitata però allo standard di 40 NTU; per altri valori non esiste una relazione precisa.

3. Interferenze e cause di errore

Le bollicine d'aria trattenute nell'acqua in esame possono dar luogo a letture instabili ed errate. Altre fonti di errore derivano dalla presenza di sostanze colorate solubili. Nel caso delle acque destinate al consumo umano la maggiore interferenza è causata dalle bollicine dei gas disciolti.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro perfettamente pulite e conservate al riparo dalla polvere.

L'analisi va eseguita il più presto possibile, entro 24 ore dal prelievo; lunghi periodi di conservazione causano cambiamenti irreversibili della torbidità.

Il volume minimo consigliato del campione è di 100 mL.

5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata almeno equivalente alla classe "B", preferibilmente alla classe "A".
Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. Nefelometro

La misura della torbidità è fortemente influenzata dal tipo di apparecchio usato; per minimizzare questa differenza è necessario che gli strumenti utilizzati siano in possesso delle seguenti caratteristiche:

5.1.1. *Sorgente luminosa*: lampada a filamenti di tungsteno con una temperatura di colore compresa fra 2200 e 3000°K.

5.1.2. *Cammino ottico totale* nel campione (raggio incidente più raggio diffuso) non superiore a 10 cm.

5.1.3. *Detector* dotato di sensibilità massima nel range di 400 - 600 nm.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica ed acqua preparata nel modo seguente:

filtrare l'acqua attraverso una membrana filtrante di porosità 0,2 µm. I primi 250 mL di acqua filtrata non devono essere utilizzati.

6.1. Formazina

La formazina non è reperibile in commercio, va perciò preparata nel modo seguente:

6.1.1. *Soluzione A*. Sciogliere 10,000 g di esametilentetrammina ($C_6H_{12}N_4$) in acqua (6.) e diluire a 100 mL.

6.1.2. *Soluzione B*. Sciogliere 1,000 g di solfato di idrazina $[(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4]$ in acqua (6.) e diluire a 100 mL.

6.1.3. *Sospensione madre di formazina a 400 NTU*. Miscelare 5 mL di soluzione A (6.1.1.) con 5 mL di soluzione B (6.1.2.); tenere per 24 ore a $25 \pm 3^\circ C$ e diluire a 100 mL con acqua (6.).

La torbidità della sospensione così preparata è di 400 FTU (Formazin Turbidity Units). La sospensione è stabile per 1 mese se conservata a temperatura di $25 \pm 3^\circ\text{C}$ al buio.

6.1.4. Sospensione intermedia di formazina a 40 NTU. Prelevare con pipetta tarata 100 mL della sospensione madre di formazina (6.1.3.) e trasferirli in un matraccio tarato da 1000 mL; portare a volume con acqua (6.). La sospensione conservata al buio a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ è stabile per una settimana.

6.2. Sospensioni diluite di formazina per la taratura del nefelometro

Introdurre, in altrettanti matracci tarati da 100 mL, rispettivamente 0 - 5 - 10 - 20 - 30 - 50 - 70 - 100 mL di sospensione intermedia (6.1.4) misurandoli con una buretta.

Diluire a volume con acqua (6.) ed omogeneizzare. Queste sospensioni, corrispondenti rispettivamente a 0 - 2 - 4 - 8 - 12 - 20 - 28 - 40 NTU, sono stabili per una settimana.

7. Procedura di misura

7.1. Taratura dello strumento

Tarare lo strumento seguendo le istruzioni fornite dalla casa fornitrice con le sospensioni di formazina (6.2). E' possibile usare anche standard secondari forniti dal fabbricante; è però necessario procedere a periodiche tarature secondo le indicazioni della casa produttrice impiegando le sospensioni di formazina (6.2).

7.2. Misura della torbidità dei campioni

7.2.1. Campioni con torbidità inferiore a 40 FTU. Agitare vigorosamente i campioni ed attendere che siano scomparse le bolle d'aria. Per facilitare l'operazione è possibile usare un bagno ad ultrasuoni; in tal caso è sufficiente immergervi la cella di misura per alcuni secondi. Leggere direttamente la misura sullo strumento previamente calibrato.

7.2.2. Campioni con torbidità superiore a 40 FTU. Diluire opportunamente il campione con acqua (6.) e procedere come descritto al punto 7.2.1., tenendo presente la diluizione effettuata nell'espressione del risultato.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Moltiplicare il dato della torbidità letta sullo strumento per il fattore di diluizione impiegato. Approssimare i risultati nel modo seguente:

Torbidità compresa nell'intervallo (NTU)	Approssimazione (NTU)
0 - 1	0.05
1 - 10	0.1
10 - 40	1
40 - 100	5
100 - 400	10
400 - 1000	50
> 1000	100

9. Precisione ed accuratezza del metodo

9.1. Ripetibilità

A titolo esemplificativo vengono riportati i risultati delle determinazioni effettuate da un singolo laboratorio (dati ricavati da fonti bibliografiche):

Torbidità (NTU)
26 ± 0,60
41 ± 0,94
75 ± 1,2
180 ± 4,7

9.2. Riproducibilità

Al momento non é stato reperito alcun dato.

BIBLIOGRAFIA

ISO 7027. *Water Quality: Determination of turbidity*, 1990.

APHA. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed. Washington, D.C., 1992.

EPA. *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, 1983

ASTM Standard Part 31: *Water Standard D 1889-88a*, 1991.

UNICHIM METODO 926, 1994.

DETERMINAZIONE DELL'ODORE

0. Generalità e definizioni

Il senso dell'olfatto è caratterizzato da una notevole complessità come si può intuire studiando la capacità umana nel percepire distintamente numerosissimi odori tra loro differenti.

In molti casi la sensazione dell'odore non è facilmente ben differenziabile da quella del sapore essendo entrambi complementari. Il "gusto" di un'acqua è determinato dall'associazione dell'odore e del sapore.

Alterazioni dell'odore possono avere origine naturale o antropica.

Nel primo caso sono dovute alla presenza nelle acque di microrganismi (principalmente alghe e attinomiceti) o di prodotti della loro decomposizione, all'attività biologica stimolata o prodotta da alcune sostanze o organismi (ferro e solfobatteri), alla solubilizzazione di composti organici e di altre sostanze chimiche presenti nel terreno.

Nel secondo caso l'odore dell'acqua può subire variazioni in seguito alla contaminazione prodotta da effluenti urbani o industriali, da composti secondari generati durante alcuni processi di trattamento (coagulazione, ossidazione, disinfezione), da sostanze rilasciate da tubazioni e serbatoi o dal materiale di rivestimento delle canalizzazioni, da condizioni particolari (ristagni, sifonamenti) che si possono verificare nei sistemi di distribuzione.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per acque sorgive, di falda, di fiume e di lago e per acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

Il metodo può essere applicato, in relazione alla soglia di percezione dell'operatore, ad un intervallo di intensità dell'odore molto esteso (da 0 ad n diluizioni del campione).

2. Principio del metodo

Il metodo descritto si propone, come duplice obiettivo, l'identificazione e la classificazione dell'odore, nonché la misura della sua intensità.

La procedura analitica si basa sulla preparazione di diverse diluizioni del campione in esame con acqua inodore. I campioni diluiti vengono quindi odorati al fine di valutare la diluizione più spinta alla quale può essere ancora percepito l'odore. Tale diluizione rappresenta la soglia di percezione dell'odore ed è un'espressione indiretta della sua "concentrazione" nel campione.

La determinazione deve essere effettuata da un minimo di due persone: una per preparare le diluizioni del campione, l'altra per odorare le soluzioni diluite.

Una valutazione più rigorosa, basata su una maggiore rappresentatività, richiede l'impiego di non meno di 6 osservatori.

3. Interferenze e cause di errori

Deve essere utilizzata vetreria perfettamente pulita. Non debbono essere usati tappi di gomma, sughero o plastica.

La prova è influenzata da numerosi fattori quali: temperatura dell'aria e dell'acqua; stato fisico degli operatori; presenza di odore di fondo; preparazione e presentazione del

campione; fenomeni di antagonismo e sinergismo riscontrabili in presenza di più sostanze odorose.

Non possono eseguire il saggio persone scarsamente sensibili o in condizioni fisiche che possano influenzare la risposta alla prova (es. raffreddori o allergie). Gli osservatori prescelti non devono essere fumatori o consumatori di alcolici e sono comunque obbligati ad astenersi dall'uso di saponi profumati, lozioni da barba, ecc.

Chi esegue il saggio non deve preparare i campioni e non deve conoscere le diluizioni eseguite sul campione in esame. Se il campione presenta colore o torbidità è necessario usare recipienti scuri affinché i risultati non siano pregiudicati da apprezzamenti visivi.

La prova non può durare più di un'ora, in quanto la fatica sensoriale e l'abbassamento dell'attenzione dell'operatore possono provocare risposte errate.

L'ambiente dove si svolge la prova e tutte le attrezzature utilizzate debbono essere privi di odore. La stanza deve essere ben pulita e possedere, preferibilmente, prese d'aria filtrata attraverso carbone attivo.

In presenza di cloro libero è in molti casi necessario determinare l'odore sul campione tal quale e su un'aliquota trattata con la quantità stechiometrica di tiosolfato sodico necessaria per la riduzione del cloro. In tal caso deve essere sottoposto al controllo olfattivo anche un bianco ottenuto aggiungendo la medesima quantità di tiosolfato.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni riempiendo completamente bottiglie di vetro previamente refrigerate e provviste di tappo smerigliato o in teflon. Non impiegare recipienti di plastica.

Al momento del prelievo annotare la temperatura dell'acqua per esaminare eventualmente la correlazione tra i valori dell'intensità dell'odore e le condizioni termiche del campione.

Conservare le bottiglie contenenti il campione in borse refrigerate. Eseguire la determinazione nel più breve tempo possibile (max 24 ore) per impedire che la volatilizzazione di alcune sostanze, le reazioni chimiche o l'attività biologica possano alterare l'odore o la sua intensità.

Se il campione viene conservato in frigorifero, assicurarsi che odori estranei non possano penetrare nel campione stesso.

Registrare il tempo intercorso tra il prelievo e l'analisi del campione.

5. Apparecchiatura

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

Tutta la vetreria, che è opportuno utilizzare per la sola determinazione dell'odore, deve essere lavata con soluzione detergente e soluzione acida (1 volume di acido cloridrico concentrato con 9 volumi di acqua) e sciacquata più volte con acqua inodore.

Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

- 5.1. Beute di vetro** da 500 mL a collo stretto con tappo a smeriglio.
- 5.2. Termometro** con scala compresa tra 0 e 100°C (sensibilità: 1°C).
- 5.3. Bagni termostatici** regolati alla temperatura di $12 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

6. Reagenti

6.1. Acqua inodore preparata facendo fluire acqua potabile attraverso una colonna impaccata con 20 g di carbone attivo in grani alla velocità massima di 20 L/ora.

L'acqua filtrata deve essere esente da cloro residuo, non deve possedere una concentrazione salina inusuale, né pH troppo elevati o troppo bassi.

Può anche essere usata acqua minerale non gassata in bottiglia di vetro.

7. Procedura di misura

7.1. Determinazione qualitativa dell'intensità dell'odore

Se l'analisi viene effettuata su campo, riempire la bottiglia di prelievo per circa due terzi; dopo aver agitato il campione, annusare e caratterizzare il più correttamente possibile l'intensità dell'odore riferendosi alla scala di intensità di seguito riportata (8.1.).

Se l'analisi viene condotta in laboratorio, usare la stessa procedura dopo aver riempito per due terzi le beute da 500 mL con il campione. L'esame viene condotto a temperatura ambiente (20-25°C) previa agitazione del liquido.

7.2. Determinazione quantitativa della soglia di odore

7.2.1. Test preliminare di orientamento. Porre 200, 50, 12 e 2,8 mL di campione in beute da 500 mL con tappo a smeriglio contenenti acqua inodore e diluire con acqua inodore (6.1) al volume di 200 mL.

Preparare un campione di riferimento (bianco) con acqua inodore (6.1.).

Termostatare le soluzioni diluite ed il bianco alle temperature di 12 e 25°C; sottoporle al giudizio del valutatore dopo averle raggruppate in coppie costituite sempre dal campione di riferimento e, di volta in volta, da una delle soluzioni diluite, partendo da quella avente la concentrazione più bassa.

Agitare ogni soluzione con movimento rotatorio, togliere il tappo del recipiente e annusare. Se non si rileva alcun odore ripetere le operazioni descritte con la soluzione a concentrazione immediatamente superiore e così via sino alla prima percezione di odore.

7.2.2. Dosaggio quantitativo. Basandosi sui risultati ottenuti dal test preliminare di orientamento, preparare una serie di diluizioni intermedie seguendo le indicazioni contenute nel seguente schema:

Risultato del test preliminare (diluizione, in mL/200 mL, più spinta alla quale può essere ancora percepito l'odore).

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
200	50	12	2,8

Nuova serie di diluizioni (esprese in mL di campione da diluire a 200 mL). In ogni colonna è elencata la serie corrispondente al risultato del test preliminare.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
200	50	12	2,8
140	35	8,3	2
100	25	5,7	1,4
70	17	4	1
50	12	2,8	-

Si esegue il saggio come riportato in 7.2.1., inserendo tra gli elementi della nuova serie di diluizioni due o più bianchi (acqua inodore).

Si annotano le osservazioni dei valutatori (o del valutatore), indicando la presenza o l'assenza di odore in ciascuna beuta.

Esempio:

mL di campione in 200 mL	12	0	17	25	0	35	50
risposta	-	-	-	+	-	+	+

7.3. Classificazione degli odori

Facendo riferimento alla tabella seguente si possono classificare e codificare i vari odori:

<i>codice</i>	<i>natura dell'odore</i>	<i>origine dell'odore</i>
A	aromatico	canfora, lavanda, limone, spezie
B	balsamico	fiori diversi
C	chimico	-
Cc	cloro	cloro libero
Ch	idrocarburico	petrolio e derivati
Cm	medicinale o farmaceutico	fenolo, iodoformio
Cs	sulfureo	idrogeno solforato
D	sgradevole	-
E	terroso	terra umida
F	fecale	pozzo nero
G	erboso	erba pestata
M	muffa	cantina umida
V	vegetale	radici, vegetali

7.4. Sensibilità dell'operatore

La sensibilità dell'operatore può essere controllata determinando il valore della soglia di percezione per l'alcool butilico: essa corrisponde generalmente a un tenore in alcool butilico di 1-8 mg/L.

8. Calcolo ed espressione del risultato

8.1. Metodo qualitativo

L'odore viene espresso secondo la seguente scala di intensità :

<u>Intensità</u>	<u>Definizione</u>	<u>Descrizione</u>
0	nessun odore rivelabile	
1	molto debole	l'odore sfugge ad un normale consumatore, ma può essere rivelato da un esperto in laboratorio
2	debole	l'odore può essere anche da un consumatore normale ma solo dopo aver richiamato la sua attenzione
3	distinguibile	l'odore è facilmente percepibile e può portare ad un giudizio sfavorevole sull'acqua
4	forte	l'odore si impone all'attenzione dell'osservatore e rende l'acqua sgradevole all'assunzione
5	fortissimo	l'odore è di tale intensità che l'acqua non è idonea al consumo umano

Qualora l'intensità dell'odore risulti ≤ 2 è necessario operare secondo il metodo quantitativo (7.2.).

8.2. Metodo quantitativo

Il valore della soglia di percezione dell'odore è espresso da un numero che rappresenta il rapporto di diluizione più elevato al quale l'odore è percepito e viene calcolato in base alla seguente formula:

$$\text{odore (tasso di diluizione)} = \frac{A+B}{A} - 1$$

dove:

A = mL di campione prelevati

B = mL di acqua inodore usati per la diluizione.

Secondo l'esempio riportato in 7.2.2., la prima percezione dell'odore si ha quando 25 mL del campione sono diluiti a 200 mL; il valore di soglia è in tal caso:

$$\text{odore} = \frac{25+175}{25} - 1 = 7$$

In alcuni casi può essere data una risposta anomala: una bassa concentrazione può essere valutata positiva, mentre una concentrazione più alta negativa; in tal caso il valore di soglia è rappresentato dal punto di percezione oltre il quale non si verificano ulteriori anomalie.

9. Precisione e accuratezza del metodo

Il valore di soglia dell'odore non può essere preciso in quanto la percezione degli odori varia da un individuo all'altro.

La significatività del test è tanto maggiore quanto più grande è il numero degli osservatori.

Nell'espressione dei risultati deve essere indicata la sensibilità di ciascun operatore.

BIBLIOGRAFIA

APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed., 1992.

EPA. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1983.

METODI ANALITICI PER LE ACQUE. CNR - Istituto ricerca sulle Acque, 1979.

UNICHIM METODO 927, 1994.

A.W.W.A. Research Foundation - Lyonnaise des Eaux. *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*. Cooperative Research Report, 1987.

DETERMINAZIONE DEL SAPORE

0. Generalità e definizioni

Esistono solo 4 sensazioni di sapore: salato, dolce, amaro, acido. Altri sapori apparenti derivano dalla combinazione di due o più sensazioni base e dalla contemporanea percezione dell'odore di tutto ciò che viene assaporato. I sapori fondamentali sono normalmente mascherati dalle sensazioni olfattive tanto che in molti casi risulta difficile differenziare le due sensazioni: il "gusto" di un'acqua è normalmente determinato dalla associazione dell'odore e del sapore.

Nelle acque potabili il sapore è per la maggior parte dei casi associato ai composti inorganici (sali minerali ed inorganici dei metalli) presenti generalmente in concentrazione notevolmente più rilevante rispetto al tenore in sostanze organiche.

Per un'acqua di sapore neutro il contenuto di sali è approssimativamente pari a quello della saliva, alla quale i recettori del gusto si sono adattati.

Sono rivelabili al sapore soluzioni di sali inorganici (Fe, Mn, Cu, Zn, Na) in concentrazioni variabili da pochi mg/L a centinaia di mg/L. Tracce di sostanze organiche possono impartire all'acqua un sapore associato ad un odore.

Nella tabella seguente si riportano i limiti di percezione (in mg/L) dei sapori per alcune specie inorganiche:

<i>sostanza</i>	<i>nettamente riconoscibile</i>	<i>debolmente percettibile</i>	<i>non rivelabile</i>
CaCl ₂ , NaCl	600	300	150
MgCl ₂	100	60	-
FeSO ₄	7	3,5	1,75
CuSO ₄	7	3,5	1,75
FeCl ₃	30	15	7,50
H ₂ S	1,15	0,55	0,30
Ca(OCl) ₂	0,5	0,2	0,05
Cl ₂	0,1	0,05	0,01

Alterazioni del sapore di un'acqua possono avere origine naturale o antropica.

Nel primo caso sono dovute alla presenza di microrganismi, principalmente alghe e attinomiceti, o alla solubilizzazione di sali minerali contenuti nel terreno.

Nel secondo caso il sapore può subire modificazioni in seguito alla contaminazione derivante da effluenti urbani o industriali, da composti secondari generati durante alcuni processi di trattamento (coagulazione, ossidazione, disinfezione), da sostanze rilasciate da tubazioni e serbatoi o dal materiale di rivestimento delle canalizzazioni, da condizioni particolari (ristagni, sifonamenti) che si possono verificare nei sistemi di distribuzione.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per acque sorgive, di falda, di fiume e di lago e per acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

Il metodo può essere applicato solo a campioni non contaminati da batteri, virus, parassiti e sostanze chimiche pericolose per la salute umana. In casi dubbi è necessario filtrare l'acqua in esame utilizzando un filtro da 0,2 μm per eliminare i microrganismi; per ulteriore sicurezza si consiglia di irradiare il campione con luce ultravioletta, al fine di eliminare i virus.

2. Principio del metodo

Il metodo descritto si propone, come duplice obiettivo, l'identificazione e la classificazione del sapore, nonché la misura della sua intensità.

La procedura analitica si basa sulla preparazione di diverse diluizioni del campione con acqua insapore. I campioni diluiti vengono degustati al fine di valutare la diluizione più spinta alla quale può essere ancora percepito il sapore. Tale diluizione rappresenta la soglia di percezione del sapore ed è un'espressione indiretta della sua "concentrazione" nel campione.

La determinazione deve essere eseguita da un minimo di due persone: una per preparare le diluizioni del campione, l'altra per degustare le soluzioni diluite.

Una valutazione rigorosa, basata su una maggiore rappresentatività, richiede l'impiego di non meno di 6 osservatori.

3. Interferenze e cause d'errore

Deve essere utilizzata vetreria perfettamente pulita. Non debbono essere usati tappi di gomma, sughero o plastica.

La prova è influenzata da numerosi fattori quali: temperatura dell'acqua; stato fisico degli operatori; presenza di odore di fondo; preparazione e presentazione del campione.

Non possono eseguire il saggio persone scarsamente sensibili o in condizioni fisiche che possano influenzare la risposta alla prova (es. raffreddori o allergie). Gli osservatori prescelti non devono essere fumatori o consumatori di alcolici e sono comunque obbligati ad astenersi dall'uso di saponi profumati, lozioni da barba, ecc.

Chi esegue il saggio non deve preparare i campioni e non deve conoscere le diluizioni eseguite sul campione in esame.

L'ambiente dove si svolge la prova e tutte le attrezzature utilizzate debbono essere privi di odore. La stanza deve essere ben pulita e possedere, preferibilmente, prese d'aria filtrata attraverso carbone attivo.

In presenza di cloro libero è in molti casi necessario determinare il sapore sul campione tal quale e su un'aliquota trattata con la quantità stechiometrica di tiosolfato sodico necessaria per la riduzione del cloro. In tal caso deve essere sottoposto al controllo degustativo anche un bianco ottenuto aggiungendo la medesima quantità di tiosolfato.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni riempiendo completamente bottiglie di vetro del volume minimo di 2 L, previamente refrigerate e provviste di tappo smerigliato o in teflon. Non impiegare recipienti di plastica.

Al momento del prelievo annotare la temperatura dell'acqua per esaminare eventualmente la correlazione tra i valori dell'intensità del sapore e le condizioni termiche del campione.

Conservare le bottiglie contenenti il campione in borse refrigerate. Eseguire la determinazione nel più breve tempo possibile (max 24 ore) per impedire che le reazioni chimiche o l'attività biologica possano alterare il sapore o la sua intensità.

Registrare il tempo intercorso tra il prelievo e l'analisi del campione.

5. Apparecchiatura

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

Tutta la vetreria, che è opportuno utilizzare per la sola determinazione del sapore, deve essere lavata con soluzione detergente e soluzione acida (1 volume di acido cloridrico concentrato con 9 volumi di acqua) e sciacquata più volte con acqua insapore; assicurarsi della sua sicurezza igienica.

Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. Termometro con scala compresa tra 0 e 50°C (sensibilità: 1°C).

5.2. Bagni termostatici regolati alla temperatura di $12 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$

6. Reagenti

Acqua insapore: deve essere impiegata acqua potabile di sorgente o di pozzo o acqua minerale non gassata.

7. Procedura di misura

7.1. Determinazione della soglia di sapore

7.1.1. *Test preliminare.* Si prelevano 200, 50, 12 e 2,8 mL di campione e si diluiscono, con acqua insapore (6.1), ad un volume di 200 mL in beute da 500 mL con tappo a smeriglio.

Si prepara un campione di riferimento (bianco) con acqua insapore (6.1.).

Le soluzioni diluite ed il campione di riferimento (beuta contenente acqua insapore) vengono termostatate alle temperature di 12°C e 25°C

Si introduce in bocca un qualsiasi volume del campione di riferimento trattenendolo per alcuni secondi ed eliminandolo senza inghiottire. Si ripete quindi la stessa operazione con i campioni diluiti, iniziando da quello a concentrazione più bassa, fino alla prima percezione del sapore che può comparire immediatamente o dopo qualche tempo. Assaporare il bianco tra due diluizioni del campione in esame.

7.1.2. *Dosaggio quantitativo.* Basandosi sui risultati ottenuti nel test preliminare (7.1.1), preparare una serie di diluizioni intermedie seguendo le indicazioni riportate di seguito:

Risultato del test preliminare (diluizione, in mL/200 mL, più spinta alla quale può essere ancora percepito il sapore).

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
200	50	12	2,8

Nuova serie di diluizioni (esprese in mL di campione da diluire a 200 mL). In ogni colonna è elencata la serie corrispondente al risultato del test preliminare.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
200	50	12	2,8
140	35	8,3	2
100	25	5,7	1,4
70	17	4	1
50	12	2,8	-

Si esegue il saggio come riportato in 7.1.1., inserendo nella nuova serie di diluizioni due o più bianchi (acqua insapore).

Si annotano le osservazioni degli assaggiatori indicando la presenza o l'assenza di sapore in ciascuna beuta.

Esempio:

mL di campione in 200 mL	12	0	17	25	0	35	50
risposta	-	-	-	+	-	+	+

7.2. Classificazione dei sapori

Facendo riferimento alla seguente tabella si possono classificare e codificare i principali sapori.

<i>codice</i>	<i>natura del sapore</i>	<i>descrizione del sapore</i>
M	Origine minerale	
Mb	sapore di bicarbonato sodico	acqua gassata
Mg	sapore magnesiaco	salato e amaro
Mn	sapore metallico	tracce di Fe o di Cu
Ms	sapore salato	0,5 g/L di NaCl al minimo

<i>codice</i>	<i>natura del sapore</i>	<i>descrizione del sapore</i>
O	Origine organica	
Oh	sapore di idrocarburi	petrolio e derivati
Om	sapore di medicinale	prodotti fenolici
Ot	sapore di terra	
Ov	sapore di sostanze vegetali	acque stagnanti

7.3. Sensibilità dell'operatore

La sensibilità dell'operatore può essere controllata determinando il valore della soglia di percezione per una soluzione contenente 0,01 mg/L di fenolo alla quale sono stati aggiunti 0,1 mg/L di cloro libero.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Il valore di soglia del sapore è espresso da un numero che rappresenta il rapporto di diluizione più elevato in corrispondenza del quale è stato percepito il sapore. Si calcola applicando la seguente formula:

$$\text{sapore (tasso di diluizione)} = \frac{A+B}{A} - 1$$

dove:

A = mL di campione prelevati;

B = mL di acqua insapore usati per la diluizione.

Secondo l'esempio riportato in 7.1.3, la prima percezione di sapore si ha quando 25 mL del campione sono diluiti a 200 mL; il valore di soglia è in tal caso :

$$\text{sapore} = \frac{25+175}{25} - 1 = 7$$

In alcuni casi può essere data una risposta anomala: una bassa concentrazione può essere valutata positiva mentre una concentrazione più elevata negativa; in tal caso il valore di soglia è rappresentato dal punto di percezione oltre il quale non si verificano ulteriori anomalie.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Il valore della soglia di percezione del sapore è influenzato dalla soggettività della misura.

La significatività del test è tanto maggiore quanto più grande è il numero degli osservatori.

Nell'espressione dei risultati deve essere indicata la sensibilità dell'operatore.

BIBLIOGRAFIA

APHA. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed., 1992.

EPA. *Methods for Chemical Analysis of Water and Waste*, 1983.

METODI ANALITICI PER LE ACQUE. Quaderno 100, n. 2. Istituto Ricerca Sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche (Ed.). Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato, Roma, 1994.

UNICHIM METODO 923, 1994.

A.W.W.A., Research Foundation Lyonnaise des Eaux. *Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water*. Cooperative Research Report, 1987.

MISURA DELLA TEMPERATURA

0. Generalità e definizioni

La temperatura dell'acqua ha una spiccata influenza su alcune caratteristiche organolettiche e fisiche. Una bassa temperatura, oltre a rendere più gradevole l'acqua, rende meno evidenti sapori ed odori.

La temperatura inoltre ha un apprezzabile effetto su eventuali reazioni chimiche e sulla biologia dell'acqua. Un suo aumento provoca ad esempio:

- una più veloce formazione di composti organo - alogenati nell'acqua disinfettata con cloro e suoi derivati;
- un aumento della crescita di microrganismi;
- un aumento della conducibilità elettrica.

Anche i trattamenti di chiariflocculazione sono influenzati dalla temperatura.

1. Campo di applicazione

Il metodo descritto è applicabile alle acque di varia origine e natura: acque potabili o destinate alla potabilizzazione, acque marine, ecc.

2. Principio del metodo

La temperatura dell'acqua si può misurare con un termometro a mercurio o elettrico, immergendo l'elemento sensibile dello strumento ed attendendo il raggiungimento dell'equilibrio termico prima di effettuare la lettura.

3. Interferenze e cause di errore

Il metodo è esente da interferenze.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

La misura della temperatura deve essere effettuata all'atto del prelievo.

Nel caso di acque facilmente accessibili, può essere effettuata indifferentemente con termometri o con sonde elettriche; viceversa per il controllo di acque difficilmente raggiungibili, quali quelle contenute in serbatoi o in pozzi senza dotazioni di pompa, è opportuno impiegare una sonda elettrica dotata di un cavo di lunghezza adeguata o, in alternativa, un termometro a rovesciamento o a pozzetto.

La determinazione della temperatura dell'acqua situata negli strati profondi di un lago richiede l'uso di una sonda elettrica o di un termometro a rovesciamento.

5. Apparecchiatura

Materiale di uso comune in laboratorio ed una delle seguenti apparecchiature tarate nella scala Celsius e con sensibilità non inferiore a 0,1°C:

- 5.1. Termometro a mercurio, oppure:
- 5.2. Termometro a pozzetto, oppure:
- 5.3. Termometro a rovesciamento, oppure:
- 5.4. Sonda a termoresistenza o a termistori.

6. Procedura di misura

6.1. Misura con termometri a mercurio

La misura della temperatura viene effettuata immergendo il bulbo del termometro nell'acqua in esame fino al raggiungimento dell'equilibrio termico; a questo punto si registra l'altezza della colonna di mercurio.

La determinazione viene eseguita all'atto del prelievo introducendo il termometro direttamente nell'acqua da campionare oppure in un volume di acqua sufficientemente grande da non subire significative variazioni di temperatura in seguito ad eventuali scambi termici con l'ambiente.

E' opportuno controllare l'accuratezza del termometro all'inizio dell'uso e poi periodicamente, eseguendo una misura di temperatura in parallelo con un termometro di precisione munito di certificato di garanzia.

6.1.1. Termometro a pozzetto. E' costituito da un termometro fissato ad un supporto corredato di un piccolo bicchiere metallico (pozzetto) in cui pesca il bulbo.

Il termometro viene generalmente immerso in acqua legato ad una cordicella; durante l'immersione, il bicchiere si riempie di acqua, permettendo quindi la determinazione della temperatura, senza che la stessa subisca variazioni durante il tempo che intercorre tra il recupero dello strumento e la lettura della temperatura.

6.1.2. Termometro a rovesciamento. Questo termometro ha un serbatoio di mercurio relativamente grande che è collegato, mediante un sottile capillare, ad un bulbo più piccolo. Appena al di sopra del serbatoio il capillare presenta una strozzatura ed una piccola ramificazione, si avvita quindi a spirale per poi procedere in linea retta fino al bulbo superiore.

Quando il termometro è in posizione diritta, il volume occupato dal mercurio, al di sopra della strozzatura, è funzione della temperatura.

Quando il termometro viene rovesciato la colonna di mercurio si interrompe e la quantità rimasta nella parte superiore va ad occupare il bulbo piccolo e parte della colonna di mercurio graduata. L'altezza della colonna di mercurio indica la temperatura dell'acqua al momento del rovesciamento.

Il termometro ausiliario montato a fianco del termometro a rovesciamento serve a misurare la temperatura dell'ambiente, una volta riportato il termometro in superficie.

Questa misura serve ad apportare le opportune correzioni al valore letto sul termometro a rovesciamento per mezzo della seguente relazione:

$$\Delta T = \frac{(T' - t) \cdot (T' + V_0)}{K} \cdot \frac{1 + (T' - t) \cdot (T' + V_0)}{K} + L$$

dove:

$\Delta T =$ correzione da sommare algebricamente alla lettura effettuata (T')

$T' =$ temperatura misurata con il termometro a rovesciamento

$t =$ temperatura dell'aria misurata con il termometro ausiliario nel momento in cui viene effettuata la lettura di T'

- $V_0 =$ volume del piccolo bulbo, all'estremità del capillare, fino alla gradazione di 0°C (vedi istruzioni della casa fornitrice dello strumento)
- $K =$ costante dipendente dal coefficiente di espansione termica del mercurio e del vetro. Il valore, comunemente adottato, è 6100
- $L =$ valore della correzione, dipendente da T' , da apportare alla calibrazione del termometro (vedi istruzioni della casa fornitrice dello strumento).

Quando occorre effettuare una serie di misure si consiglia di riportate in grafico ΔT in funzione di T' , a diversi valori del parametro t .

6.2. Sonda a termoresistenza o a termistore

Si basa sulla variazione della resistenza elettrica di un conduttore o di un semiconduttore (termistore) per effetto delle variazioni di temperatura.

E' opportuno eseguire periodicamente una taratura della sonda mediante un termometro di precisione a mercurio.

8. Espressione del risultato

Tutti i risultati ottenuti per lettura diretta di un termometro a mercurio o interpolati dal grafico di taratura di una sonda elettrica, vengono espressi in gradi e decimi di grado della scala Celsius.

9. Precisione

Impiegando termometri con sensibilità pari a $1/10^\circ\text{C}$, la precisione è $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

BIBLIOGRAFIA

UNICHIM METODO 928, 1994.

MISURA DEL pH . METODO POTENZIOMETRICO

0. Generalità e definizioni

Il pH è il cologaritmo della attività degli ioni idrossonio (H_3O^+) espressa in g-ione/L.

Il suo valore è funzione di numerose variabili come la composizione ionica dell'acqua, il tipo di equilibri acido - base che si instaurano in soluzione, la temperatura, ecc.

Il suo controllo è molto importante perché quasi tutti i trattamenti di potabilizzazione sono influenzati dal pH (disinfezione, chiariflocculazione, ecc.). Le proprietà corrosive ed incrostanti di un'acqua dipendono, in larga misura, dal valore del pH.

1. Campo di applicazione

Il metodo descritto può essere impiegato per la determinazione del pH nelle acque di varia origine e natura.

2. Principio del metodo

La determinazione è basata sulla misura della differenza di potenziale ai capi di una catena galvanica (pila elettrochimica) costituita da un elettrodo sensibile all'attività degli ioni idrossonio e da un elettrodo di riferimento.

In pratica, non essendo possibile misurare l'attività dello ione H_3O^+ , il pH è stato convenzionalmente definito nel modo seguente:

$$pH = pH_s + \frac{(E - E_s) \cdot F}{2,303 \cdot RT}$$

dove:

pH_s è il pH di una soluzione tampone;

E_s è il potenziale dell'elettrodo di misura quando è immerso nella soluzione tampone;

E è il potenziale dell'elettrodo di misura quando è immerso nella soluzione di cui si vuole misurare il pH;

F è la costante di Faraday (23060 cal / V equivalente);

R è la costante dei gas perfetti (1,987 cal / °C mole);

T è la temperatura assoluta in °K.

3. Interferenze e cause di errore

Colore, torbidità, sostanze colloidali, sostanze ossidanti e riducenti o alte salinità non interferiscono nella misura.

Oli, sostanze grasse e solidi sospesi a bassa granulometria possono influenzare la risposta strumentale, poiché tendono a depositarsi sulla superficie dell'elettrodo a vetro impiegato nella misura. Pertanto è necessario pulire periodicamente l'elettrodo con opportuni detergenti per rimuovere le sostanze grasse.

I solidi depositati si rimuovono invece con HCl diluito 1:10 usando un bagno ultrasonico.

Il pH è una grandezza variabile con la temperatura: il cui effetto può essere controllato utilizzando il sistema di termocompensazione normalmente in dotazione col pH-metro. La modifica degli equilibri ionici in soluzione non può essere invece valutata a priori. E' pertanto sempre necessario riferire il pH alla temperatura alla quale è stato misurato.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

I campioni possono essere prelevati in bottiglie di vetro opportunamente lavate e risciacquate con acqua distillata, avendo cura di non lasciare uno spazio di testa. I recipienti utilizzati devono essere dotati di tappi a chiusura ermetica allo scopo di evitare perdite di gas disciolti con caratteristiche acide o basiche (NH_3 , H_2S , CO_2 , ecc.). L'analisi va eseguita prima possibile; conservare i campioni a 4°C e riportarli a temperatura ambiente prima della misura.

Essendo il pH funzione degli equilibri esistenti tra le varie specie ioniche, in particolare CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , è consigliabile eseguire la misura direttamente all'atto del prelievo, avendo cura di non far gorgogliare il campione durante la manipolazione. Ciò si realizza facilmente riempiendo una bottiglia a collo largo mediante un tubo di gomma pescante sul fondo del sistema e misurando il pH mentre si fa scorrere l'acqua (è opportuno lasciar uscire dalla bottiglia alcuni litri di H_2O prima di fare la misura).

Volume minimo consigliato da prelevare per l'analisi 250 mL.

5. Apparecchiatura

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

Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. pH-metro, completo di sistema per la compensazione della temperatura. Lo strumento deve avere un'impedenza d'ingresso superiore a 10^{12} ohm e deve assicurare una riproducibilità di 0,1 unità di pH nell'intervallo 4 - 9.

5.2. Elettrodo a vetro ed elettrodo di riferimento o sistemi elettrodi equivalenti.

5.3. Agitatore magnetico ed ancorette magnetiche rivestite di politetrafluoroetilene (PTFE).

6. Reagenti

Per le determinazioni del pH, utilizzare solo reagenti preparati di fresco con sostanze di riconosciuta qualità analitica ed acqua di purezza equivalente al grado 2 delle norme ISO 3696.

6.1. Acqua bollita di fresco

L'acqua impiegata per la preparazione delle soluzioni tampone deve esser bollita di fresco e successivamente lasciata raffreddare in condizioni controllate che non consentano il contatto con la CO_2 dell'aria (recipienti chiusi con tubi a calce sodata).

A tale acqua aggiungere una goccia di soluzione satura di KCl ogni 50 mL.

Se il suo pH risulta compreso tra 6,0 e 7,0 può essere usata per preparare le soluzioni tampone.

6.2. Soluzione tampone di borace (pH = 9,18 a 25°C)

Introdurre 3,800 g di tetraborato di sodio decaidrato ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) in un matraccio tarato da 1000 mL, sciogliere con acqua (6.1) e portare a volume alla temperatura di 25°C. Conservare la soluzione in bottiglia di polietilene protetta con un tubo di calce sodata.

La soluzione è stabile per un mese.

6.3. Soluzione tampone di fosfati (pH = 7,41 a 25°C)

Pesare 1,179 g di fosfato monopotassico (KH_2PO_4) e 4,303 g di fosfato disodico (Na_2HPO_4), introdurre i sali in un matraccio tarato da 1000 mL, sciogliere con acqua (6.1) e portare a volume alla temperatura di 25°C. Impiegare sali essiccati in stufa a 130°C per due ore. Conservare la soluzione in frigorifero.

La soluzione è stabile per un mese.

6.4. Soluzione tampone di fosfati (pH = 6,86 a 25°C)

Pesare 3,388 g di fosfato monopotassico (KH_2PO_4) e 3,553 g di fosfato disodico (Na_2HPO_4), introdurre i sali in un matraccio tarato da 1000 mL, sciogliere con acqua (6.1) e portare a volume alla temperatura di 25°C. Conservare la soluzione in frigorifero. La soluzione è stabile per un mese.

6.5. Soluzione tampone di ftalato (pH = 4,01 a 25°C)

Pesare 10,120 g di ftalato acido di potassio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), introdurre in un matraccio tarato da 1000 mL, sciogliere con acqua (6.1) e portare a volume alla temperatura di 25°C.

La soluzione è stabile per un mese.

6.6. Soluzione tampone di tartrato (pH = 3,56 a 25°C)

Agitare vigorosamente un eccesso di tartrato acido di potassio (circa 7 g di $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) in 100 - 300 mL di acqua (6.1), in una bottiglia di vetro tappata. Se necessario filtrare per eliminare il sale in sospensione.

La soluzione è stabile per un mese.

6.7. Soluzione tampone di tetraossalato di potassio (pH = 1,68 a 25 °C)

Pesare 12,610 g di tetraossalato di potassio biidrato ($\text{KHC}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), introdurre in un matraccio tarato da 1000 mL, sciogliere con acqua (6.1) e portare a volume alla temperatura di 25 °C.

La soluzione è stabile per un mese.

In Tabella 1 sono riportati i valori di pH delle soluzioni tampone 6.2. - 6.7. a diverse temperature.

Tabella 1. - Valori di pH a diverse temperature.

<i>STANDARD</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>
Temperatura (°C)	tetraossalato di potassio	tartrato acido di potassio	ftalato acido di potassio	fosfato	fosfato	borace
0			4,010	6,984	7,534	9,464
5	1,668		4,004	6,951	7,500	9,395
10	1,670		4,000	6,923	7,472	9,332
15	1,672		3,999	6,900	7,448	9,276
20	1,675		4,001	6,881	7,429	9,225
25	1,679	3,557	4,006	6,865	7,413	9,180
30	1,683	3,552	4,012	6,853	7,400	9,139
35	1,688	3,549	4,021	6,844	7,389	9,102
38	1,691	3,548	4,027	6,840	7,384	9,081
40	1,694	3,547	4,031	6,838	7,380	9,068
45	1,700	3,547	4,043	6,834	7,373	9,038
50	1,707	3,549	4,057	6,833	7,367	9,011

La soluzione tampone A (tetraossalato di potassio) è saturata a 4,8°C e perciò non è utilizzabile al di sotto dei 5°C.

7. Procedura di misura

7.1. Taratura del pH-metro

A causa delle differenze costruttive riscontrabili nei vari strumenti in commercio è praticamente impossibile fornire istruzioni generalizzate per l'uso di tali apparecchiature. In tutti i casi valgono comunque le istruzioni specifiche d'uso fornite dal costruttore.

Tarare il sistema di misura facendo uso di una soluzione tampone di riferimento avente pH prossimo a quello del campione e controllare la linearità della risposta dello strumento, facendo uso di almeno un'altra soluzione di riferimento a pH diverso (vedi Tabella 1).

A tal fine immergere la coppia di elettrodi in 25-50 mL di soluzione tampone, contenuti in un bicchiere pulito ed asciutto, e misurare il pH. Se il valore letto non corrisponde a quello della soluzione tampone di riferimento scelta, riferirsi al manuale dello strumento per riportare la lettura al valore nominale della soluzione tampone.

7.2. Misura

A causa delle possibili variazioni di pH a seguito di fenomeni fisici, chimici e biochimici, si consiglia di eseguire la misura nel minor tempo possibile dall'arrivo del campione in laboratorio.

Dopo aver regolato l'apparecchiatura come descritto in 7.1., lavare accuratamente con acqua distillata il sistema elettrodico, asciugarlo ed effettuare la misura del campione in esame, posto in un bicchiere pulito ed asciutto, operando come indicato al punto 7.1.

Durante la misura e la calibrazione, mantenere il campione ed i tamponi sotto costante agitazione. Ciò non è necessario quando le misure vengano effettuate in campo con la procedura descritta al punto 4.

Negli altri casi (determinazioni eseguite in laboratorio; calibrazioni con soluzioni tampone) si può usare un idoneo sistema di agitazione (agitatore magnetico - ancoretta teflonata) o, in alternativa, lo stesso elettrodo di misura.

8. Calcolo ed espressione del risultato

Effettuata la taratura del sistema elettrodico, il pH è dato direttamente dal valore letto senza bisogno di ulteriori calcoli.

Il pH misurato direttamente all'atto del campionamento o determinato in laboratorio deve essere riferito alla temperatura che l'acqua ha al momento del prelievo.

E' necessario pertanto che il campione trasportato in laboratorio subisca la minima variazione di temperatura possibile o, in alternativa, venga riportato alla stessa temperatura che aveva al momento del campionamento.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Dall'esame delle varie fonti bibliografiche disponibili risulta quanto segue:

<i>ripetibilità</i>	= 0,1 unità di pH
<i>riproducibilità</i>	= 0,2 unità di pH

BIBLIOGRAFIA

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed. Washington, D.C., 1992.

DIN 38404-5 German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: Determination of pH value, 1992.

UNICHIM METODO 929, 1994.

DETERMINAZIONE DELLA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA SPECIFICA. METODO CONDUTTIMETRICO

0. Generalità e definizioni

L'acqua ad elevata purezza ha una conducibilità elettrica estremamente bassa. In presenza di sostanze ionizzate o dissociate si verifica un aumento della conducibilità elettrica proporzionale alla loro concentrazione. La misura della conducibilità elettrica di un'acqua corrente, pertanto, permette di ottenere una informazione circa il suo grado di mineralizzazione.

Per conducibilità elettrica di un mezzo si intende il reciproco della sua resistenza elettrica.

Per conducibilità elettrica specifica si intende l'inverso di "resistenza elettrica specifica", cioè della resistenza offerta da un volume unitario di liquido al passaggio di corrente.

La misura, trattandosi di soluzione, viene riferita ad elettrodi con superficie di 1 cm^2 posti alla distanza di 1 cm . Si ricorda, infatti, che la resistenza varia in maniera direttamente proporzionale con la lunghezza e inversamente proporzionale con la sezione.

L'unità di misura della "conducibilità elettrica specifica" è il Siemens per centimetro ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) secondo l'International System of Units (S.I.). Nel caso specifico viene utilizzato un sottomultiplo: il microsiemens per cm ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Le corrispondenze risultano pertanto:

$$1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \text{ Mohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \mu\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$$

1. Campo di applicazione

La procedura descritta è applicabile alle acque destinate al consumo umano o, più in generale, alle acque superficiali e sotterranee destinate alla produzione di acqua potabile.

2. Principio del metodo

La determinazione della conducibilità elettrica specifica viene eseguita misurando la resistenza elettrica specifica di un'aliquota della soluzione mediante un ponte di Kohlrausch. E' necessaria la conoscenza e la verifica periodica della costante della cella di misura utilizzata. Tale costante viene controllata utilizzando soluzioni di riferimento a conducibilità elettrica specifica nota. Il valore della misura viene sempre riferito alla temperatura di 20°C .

3. Interferenze e cause di errore

Prodotti organici come grassi, oli e particolari sostanze possono depositarsi sugli elettrodi, falsando o rendendo instabile la misura ed al limite possono avvelenare gli elettrodi stessi.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Il campione, prelevato utilizzando bottiglie di vetro o di polietilene, deve essere conservato ad una temperatura inferiore a 4°C.

La misura deve essere effettuata nel minor tempo possibile dall'arrivo del campione in laboratorio o, meglio, direttamente in campo, utilizzando un'adatta apparecchiatura.

Il volume minimo consigliato di campione da prelevare è di 200 mL.

5. Apparecchiatura

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

5.1. Conduttimetro con compensazione di temperatura in grado di misurare valori di conducibilità con un errore minore o uguale all'1%.

5.2. Cella conduttimetrica con costante di cella nota.

Sono reperibili attualmente sul mercato celle conduttimetriche di vario tipo (ad immersione, a pipetta, a flusso continuo, ecc.) e con costanti di cella diverse. La scelta del tipo di cella più opportuno dipende essenzialmente dalla conducibilità elettrica specifica prevista per il campione in esame: è consigliabile usare celle con costante di circa 0,1 cm⁻¹ per soluzioni a bassa conducibilità elettrica specifica (100 µS/cm o meno) e con costante di circa 10 cm⁻¹ per soluzioni saline di elevata concentrazione.

5.3 Termometro di precisione per misurare temperature nel campo compreso tra 5 e 30 °C (sensibilità: 0,1°C).

6. Reagenti

Le soluzioni di riferimento devono essere conservate in bottiglie di polietilene e rinnovate ogni 2 mesi.

La conducibilità elettrica specifica delle soluzioni di riferimento è riportata in Tabella 1.

Tabella 1. - Conducibilità elettrica specifica delle soluzioni di riferimento di cloruro di potassio.

Molarità della soluzione di riferimento	Conducibilità elettrica specifica µS · cm ⁻¹
0,01	1412
0,001	137

6.1. Soluzione di riferimento di potassio cloruro 0,01 M

Introdurre 0,743 g di cloruro di potassio, previamente essiccato in stufa a 105°C per 2

ore, in un matraccio tarato da 1000 mL, sciogliere e portare a volume alla temperatura di 25°C con acqua.

6.2. Soluzione di riferimento di potassio cloruro 0,001 M

Introdurre in un matraccio tarato da 500 mL 50,0 mL di soluzione di potassio cloruro 0,01 M (6.1) misurati mediante pipetta e diluire a volume alla temperatura di 25°C con acqua.

7. Procedura di misura

7.1. Taratura del sistema di misura

A causa delle differenze costruttive esistenti nei vari strumenti in commercio, è praticamente impossibile fornire istruzioni generalizzate per l'uso di tali apparecchiature. In tutti i casi valgono le istruzioni specifiche d'uso fornite dal costruttore.

Le apparecchiature attualmente in commercio montano celle a costante nota ed adattabili al conduttimetro in uso, per cui non esiste più il problema della determinazione della costante di cella.

Tuttavia è bene controllare il suo valore nel tempo, in quanto può subire variazioni in seguito ad alterazioni dello stato fisico degli elettrodi.

In tale caso si applica il seguente procedimento:

- lavare a lungo ed accuratamente la cella conduttimetrica con la soluzione di riferimento di cloruro di potassio scelta;
- misurare il valore della conducibilità della soluzione di riferimento, K_r in $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ed il valore della temperatura a cui si è eseguita la misura.

Il valore del fattore di correzione (F) è dato da:

$$F = \frac{K_{sr}}{K_r}$$

dove:

K_{sr} è la conducibilità specifica in mS cm^{-1} a 20°C della soluzione di riferimento come da Tabella I

K_r è la conducibilità specifica in $\mu\text{S cm}^{-1}$ della soluzione di riferimento misurata sperimentalmente e riportata alla temperatura di 20°C basandosi sulla Tabella II.

Di conseguenza il nuovo valore della costante di cella C'' sarà:

$$C'' = C' \cdot F$$

dove:

C' è il valore di costante di cella fornito dalla casa

F è il fattore di correzione.

7.2. Determinazione

Lavare accuratamente la cella conduttimetrica con acqua ed effettuare poi la misura sul campione in esame posto in un bicchiere di vetro pulito ed asciutto.

Contemporaneamente alla misura della conducibilità effettuare la misura della temperatura del campione rilevando il dato con la precisione di $0,1^{\circ}\text{C}$.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Riportare il dato di conducibilità, espresso in $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 20°C , moltiplicando il valore letto direttamente sullo strumento per il fattore di correzione corrispondente alla temperatura misurata al momento della prova e riportato in Tabella 2.

Tabella 2. - Fattori di correzione per riportare a 20°C la conducibilità determinata ad una temperatura diversa (compresa tra 5 e $25,9^{\circ}\text{C}$).

$^{\circ}\text{C}$	Decimi di grado centigrado									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	1.490	1.488	1.483	1.479	1.477	1.468	1.464	1.459	1.455	1.449
6	1.445	1.440	1.436	1.432	1.428	1.424	1.418	1.414	1.410	1.404
7	1.400	1.396	1.392	1.388	1.385	1.379	1.375	1.371	1.368	1.362
8	1.358	1.353	1.349	1.347	1.342	1.340	1.335	1.331	1.328	1.324
9	1.319	1.316	1.312	1.308	1.305	1.300	1.297	1.293	1.288	1.285
10	1.282	1.279	1.277	1.273	1.269	1.265	1.261	1.257	1.254	1.250
11	1.246	1.244	1.242	1.239	1.234	1.231	1.227	1.224	1.219	1.216
12	1.213	1.210	1.207	1.204	1.202	1.199	1.194	1.191	1.189	1.184
13	1.182	1.180	1.176	1.173	1.169	1.166	1.164	1.160	1.157	1.154
14	1.152	1.149	1.146	1.144	1.141	1.138	1.135	1.132	1.129	1.127
15	1.123	1.121	1.118	1.116	1.112	1.109	1.107	1.103	1.101	1.099
16	1.096	1.094	1.091	1.088	1.086	1.084	1.081	1.078	1.075	1.073
17	1.070	1.069	1.067	1.064	1.061	1.059	1.056	1.053	1.050	1.048
18	1.046	1.044	1.043	1.039	1.037	1.035	1.033	1.029	1.027	1.025
19	1.023	1.022	1.019	1.016	1.014	1.012	1.010	1.008	1.004	1.002
20	1.000	0.999	0.996	0.994	0.992	0.990	0.998	0.985	0.983	0.981
21	0.979	0.977	0.975	0.973	0.970	0.969	0.967	0.965	0.962	0.960
22	0.958	0.956	0.954	0.952	0.950	0.947	0.946	0.943	0.941	0.940
23	0.938	0.937	0.934	0.933	0.931	0.929	0.926	0.926	0.923	0.921
24	0.919	0.918	0.916	0.915	0.912	0.910	0.908	0.907	0.905	0.902
25	0.902	0.899	0.897	0.896	0.893	0.891	0.889	0.888	0.885	0.885

9. Precisione ed accuratezza del metodo

9.1. Ripetibilità

A causa di possibili variazioni delle condizioni di misura e degli errori insiti nella misura sperimentale, la precisione del metodo è il 2% del valore letto sullo strumento.

9.2. Riproducibilità

Allo stato attuale non sono disponibili dati riguardanti la riproducibilità della misura.

BIBLIOGRAFIA

ISO 7888. *Water Quality. Determination of electrical conductivity*, 1985.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed. Washington, D.C., 1992.

DUNOD TECHNIQUE. *L'analyse de l'eau*, 1978.

DETERMINAZIONE DEI CLORURI. TITOLAZIONE ARGENTOMETRICA CON INDICATORE COLORIMETRICO

0. Generalità e definizioni

La determinazione dello ione cloruro nelle acque destinate al consumo umano assume un'importanza fondamentale, in quanto i cloruri sono normalmente presenti in quasi tutti i tipi di acqua. La loro presenza, al di sopra di una soglia relativa di concentrazione, può impartire all'acqua caratteristiche organolettiche negative. La presenza dei cloruri in acque destinate al consumo umano può essere infatti considerata, in alcuni casi, come un'indice di eventuale inquinamento antropico, che va rapportato ad altre indicazioni di tipo analitico ed ambientale.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata nella determinazione diretta degli ioni cloruro nelle acque destinate al consumo umano, siano esse sorgive, di falda o superficiali.

2. Principio del metodo

La procedura analitica si basa sulla determinazione degli ioni cloruro mediante titolazione con soluzioni di nitrato di argento (AgNO_3) 0,1 M in soluzione neutra o leggermente alcalina utilizzando cromato di potassio (K_2CrO_4) come indicatore.

In tali condizioni lo ione cloruro precipita quantitativamente come cloruro di argento (AgCl) di colore bianco azzurrognolo e, successivamente, si ha formazione di cromato di argento (Ag_2CrO_4) di colore rosso (indicatore).

3. Interferenze e cause di errore

La determinazione analitica del contenuto di ioni cloruro non è affetta da errori dovuti ad interferenze dei componenti normalmente presenti in acque destinate al consumo umano. In presenza di ioni bromuro, ioduro e solfuro al di sopra delle concentrazioni di interferenza si ha la stessa reazione degli ioni cloruro, che pertanto risultano determinati in eccesso.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro o polietilene pulite con acido nitrico, detersivo e risciacquate con acqua distillata o demineralizzata. L'analisi va eseguita al più presto possibile; se necessario conservare i campioni al buio e a 4 °C per non più di 24 ore. I campioni devono essere riportati a temperatura ambiente prima della misura. Il volume minimo di campione per la determinazione deve essere pari a 100 mL.

5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione almeno equivalente alla classe "B" e preferibilmente deve essere di classe "A".
Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. Buretta graduata

Buretta da 25 mL; suddivisione 0,05 mL.

5.2. Agitatore elettromagnetico

Agitatore elettromagnetico provvisto di ancoretta agitatrice.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica ed acqua distillata o acqua di purezza equivalente.

6.1. Soluzione di argento nitrato (AgNO_3) 0,1 M

La soluzione di titolante può essere preparata utilizzando fiale Normex reperibili in commercio od operando nel modo seguente: si pesano 17,000 g di nitrato di argento (AgNO_3), previamente essiccato in stufa a 105°C sino a peso costante e si introducono in un matraccio tarato da 1000 mL.

Dopo solubilizzazione della quantità pesata di nitrato di argento (AgNO_3), si porta a volume con acqua distillata. La soluzione preparata va conservata in bottiglia di vetro scuro.

6.2. Soluzione di potassio cromato (K_2CrO_4) 100 g/L (indicatore)

Pesare 10,000 g di potassio cromato (K_2CrO_4) in un matraccio tarato da 100 mL, solubilizzare e diluire a volume con acqua.

6.3. Soluzione di riferimento di cloruro di sodio (NaCl) 0,1 M

Pesare 5,844 g di cloruro di sodio (NaCl), previamente essiccato in stufa a 105°C sino a peso costante, ed introdurli in un matraccio tarato da 1000 mL. Solubilizzare e diluire a volume con acqua, indi omogeneizzare.

6.4. Soluzione di acido nitrico, (HNO_3) 0,1 M

Prelevare 6,7 mL di acido nitrico (HNO_3), $d = 1,4 \text{ g/mL}$, trasferirli in un matraccio tarato da 1000 mL. Diluire a volume con acqua, indi omogeneizzare.

6.5. Soluzione di sodio idrato, (NaOH) 0,1 M

Pesare 4,0 g di sodio idrato (NaOH) ed introdurli in un matraccio tarato da 1000 mL. Solubilizzare e diluire a volume con acqua, indi omogeneizzare.

6.6 Fenolftaleina indicatore, soluzione 5 g/L

Pesare 0,50 g di fenolftaleina in un matraccio tarato da 100 mL, aggiungere 55,0 mL di etanolo 95 % e solubilizzare. Portare a volume con acqua.

7. Procedura di misura

7.1. Standardizzazione della soluzione di nitrato di argento (AgNO_3) 0,1 N

Questa procedura viene utilizzata solo nel caso che l'analista abbia preparato la soluzione di AgNO_3 per via ponderale senza ricorrere all'utilizzo di fiale Normex.

Trasferire mediante buretta 10,0 mL di soluzione di riferimento (6.3.) in una beuta da 250 mL, aggiungere 90 mL di acqua, introdurre una barretta agitatrice, porre su agitatore elettromagnetico e omogeneizzare.

Aggiungere 1 mL di potassio cromato (K_2CrO_4) (6.2.), regolare l'agitazione e titolare con la soluzione di argento nitrato (AgNO_3) 0,1 M sino a viraggio persistente.

Il titolo effettivo della soluzione di AgNO_3 risulta pertanto valutabile come:

$$M_{\text{eff}} = \frac{10 \cdot M}{V}$$

dove :

V = volume in mL della soluzione di AgNO_3 da standardizzare usati nella titolazione

M = molarità nominale della soluzione di AgNO_3 da standardizzare.

7.2 Determinazione

Prelevare 100 mL esatti di campione, oppure un volume inferiore esattamente misurato (V_0) e trasferirli in una beuta da 250 mL. Diluire eventualmente a 100 mL con acqua, introdurre una barretta agitatrice e qualche goccia di fenolftaleina (indicatore) (6.6), porre su agitatore elettromagnetico e agitare. Portare a giusto viraggio della fenolftaleina mediante aggiunta di sodio idrossido (NaOH) e/o acido solforico (H_2SO_4) 0,1 N.

Aggiungere 1 mL di cromato di potassio (K_2CrO_4) (6.2) e titolare con soluzione di AgNO_3 0,1 N aggiunta goccia a goccia sino a viraggio persistente (colore bruno - rossastro). Annotare il consumo di AgNO_3 0,1 M (V_1).

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Il contenuto di ioni cloruro, espresso come mg/L di Cl^- è dato dalla seguente formula:

$$\text{mg/L Cl}^- = \frac{V_1 \cdot M_{\text{eff}} \cdot 35,453 \cdot 1000}{V_0}$$

dove:

V_0 = volume in mL di campione prelevato per l'analisi (7.2);

V_1 = volume in mL di argento nitrato 0,1 M usati nella titolazione del campione (7.2);

M_{eff} = molarità effettiva della soluzione di argento nitrato 0,1 M calcolata come riportato in (7.1);

35,453 = peso atomico dello ione cloruro (Cl^-).

9. Precisione

Per i campioni di acqua sottoposta ad analisi e contenenti concentrazioni di ioni cloruro comprese tra 50 e 100 mg/L la deviazione standard percentuale accertata è di $\pm 0,6\%$, mentre a livelli inferiori di circa un ordine di grandezza la deviazione risulta di $\pm 1,6\%$.

BIBLIOGRAFIA

- ISO 9297. *Water Quality. Determination of Chloride. Silver Nitrate Nitration with Chromate Indicator. Mohr's method*, 1989.
- UNICHIM METODO 931, 1994.

DETERMINAZIONE DEI SOLFATI. METODO TURBIDIMETRICO

0. Generalità e definizioni

Lo ione solfato è una specie chimica normalmente presente in tutte le acque naturali in quantità variabili, a seconda della geologia dei terreni, da pochi milligrammi a qualche centinaio di milligrammi per litro.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago ed acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti. Il metodo può essere applicato nell'intervallo di concentrazioni tra 1 e 40 mg/L, utilizzando un volume di campione pari a 100 mL. Per valori di concentrazione tra 1 e 10 mg/L è previsto l'uso di una soluzione tampone a titolo noto di ione solfato.

E' possibile determinare concentrazioni più elevate dopo diluizione del campione.

Il limite di rilevabilità è di 1 mg/L.

2. Principio del metodo

Lo ione solfato viene fatto reagire con cloruro di bario in ambiente acido per acido acetico, in modo da ottenere cristalli di $BaSO_4$ di dimensioni uniformi. La torbidità della sospensione di $BaSO_4$, direttamente proporzionale alla concentrazione di ione solfato nel campione, viene misurata mediante un fotometro.

La concentrazione incognita di ione solfato viene determinata mediante una curva di taratura precedentemente ottenuta.

3. Interferenze e cause di errore

Colorazione dell'acqua o materiale in sospensione in elevate quantità interferiscono con l'analisi. Il materiale in sospensione può essere rimosso mediante filtrazione con filtri di porosità 0,45 μm . La silice a concentrazioni superiori a 500 mg/L interferisce. Se l'acqua contiene elevate quantità di materiale organico potrebbe risultare incompleta la formazione del precipitato di solfato di bario.

Nelle acque destinate al consumo umano non sono normalmente presenti altri ioni, oltre SO_4^{2-} , che nelle condizioni di netta acidità, alle quali si svolge l'analisi, possano formare composti insolubili col bario.

La determinazione va effettuata a temperatura ambiente; variazioni di temperatura in un range di 10°C non determinano comunque errori apprezzabili.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare campioni omogenei in bottiglie di vetro neutro o polietilene previamente lavate con HNO_3 diluito e poi con acqua distillata. Prima del riempimento lavare più volte il contenitore con l'acqua da analizzare. Riempire bene i contenitori e chiuderli accuratamente. Il campione deve essere conservato a temperatura ambiente. Se necessario, lasciare sedimentare o filtrare il campione prima di procedere alla determinazione.

Il volume minimo di campione per la determinazione deve essere pari a 200 mL.

5. Apparecchiatura

5.1. **Vetreteria di normale uso in laboratorio** di precisione certificata almeno di classe "B" e preferibilmente di classe "A".

5.2. **Misurino** di capacità 0,2 - 0,3 mL.

5.3. **Agitatore magnetico** con regolatore di velocità e barrette agitatrici di dimensioni uguali fra loro.

5.4. Fotometro

E' richiesto uno dei seguenti fotometri, elencati in ordine di preferenza:

5.4.1. *Nefelometro (turbidimetro)*;

5.4.2. *Spettrometro* in grado di operare a 420 nm e corredato con celle di cammino ottico di 5 cm;

5.4.3. *Filtro-fotometro* equipaggiato con un filtro violetto con il massimo di trasmittanza attorno a 420 nm e corredato con celle di cammino ottico di 5 cm.

5.5. Cronometro

6. Reagenti

Nel corso delle analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica.

6.1. Acqua

E' necessario utilizzare acqua bidistillata o deionizzata e comunque priva di ioni solfato.

6.2. Sodio solfato

Seccare in stufa a 150°C un quantitativo opportuno di sodio solfato, fino a portarlo a peso costante.

6.3. Soluzione tampone I per concentrazioni > 10 mg/L di SO_4^{2-}

Introdurre, solubilizzando dopo ogni aggiunta, 30,0 g di $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 5,0 g di $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 1,0 g KNO_3 ; 20 mL CH_3COOH al 99% (acido acetico glaciale) in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di acqua e portare a volume con acqua.

6.4. Soluzione tampone II per concentrazioni tra 1 e 10 mg/L di SO_4^{2-}

Introdurre, solubilizzando dopo ogni aggiunta, 30,0 g di $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 5,0 g di $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 1,0 g KNO_3 ; 0,111 g di Na_2SO_4 (6.2.); 20,0 mL di CH_3COOH al 99% (acido acetico glaciale) in matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 500 mL di acqua, e portare a volume con acqua.

6.5. Cloruro di bario, cristalli 20 - 30 Mesh

Il cloruro di bario deve essere di granulometria uniforme, per produrre un precipitato di dimensioni costanti. Si consiglia di controllare il reagente utilizzato, eventualmente setacciandolo e raccogliendo la frazione compresa tra 20 e 30 Mesh.

Altre caratteristiche:

Titolo minimo = 99%

Contenuto massimo di ione solfato = 0,02%

6.6. Soluzione di riferimento ione solfato

Pesare 0,1479 g di Na_2SO_4 (6.2.) ed immetterli in matraccio tarato da 1000 mL portando a volume con acqua (la concentrazione di questa soluzione è di 100 mg/L di SO_4^{2-}).

7. Procedure di misura

7.1. Taratura

7.1.1. Prelevare 0 (bianco) - 10,0 - 15,0 - 20,0 - 25,0 - 30,0 - 40,0 mL della soluzione di riferimento (6.6.), introdurli in matracci tarati da 100 mL e portare al volume di 100 mL con acqua. Si ottengono soluzioni di 0, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 mg/L di SO_4^{2-} rispettivamente.

7.1.2. Trasferire quantitativamente una delle soluzioni ottenute in beaker da 250 mL contenente una barretta magnetica, ed aggiungere 20,0 mL di soluzione tampone I (6.3.).

7.1.3. Porre il beaker sull'agitatore magnetico, regolare la velocità a circa 200 giri/minuto e mescolare per 1-2 minuti. Aggiungere un cucchiaino di BaCl_2 e continuare l'agitazione per 1 minuto esatto a velocità costante. A questo punto arrestare l'agitatore e trasferire la soluzione nella cella del fotometro; misurare la torbidità della soluzione di riferimento dopo 5 minuti esatti dal momento in cui è stata arrestata l'agitazione (tempo totale = 6 minuti).

7.1.4. Procedere per tutte le altre soluzioni (7.1.1.) come descritto in 7.1.2. e 7.1.3., mescolando su agitatore magnetico, a velocità costante e sempre uguale, ciascuno degli altri beaker.

7.1.5. Costruire la curva di taratura su carta millimetrata, riportando in ordinate i valori di torbidità netta dei campioni di riferimento, ai quali quindi è stato sottratto il valore di assorbanza del bianco, ed in ascisse i relativi valori di concentrazione (mg/L di SO_4^{2-}).

7.2. Campioni contenenti ioni solfato a concentrazioni tra 10 e 40 mg/L

Prelevare 100,0 mL del campione in esame, od un'aliquota esattamente misurata e diluita a 100 mL con acqua (per concentrazioni > di 40 mg/L), porli in un beaker da 250 mL ed aggiungere 20,0 mL della soluzione tampone I (6.3.).

Preparare un bianco aggiungendo, in un beaker da 250 mL, 100,0 mL di acqua e 20 mL della soluzione tampone I (6.3.).

Procedere quindi alla misurazione del campione e del bianco, esattamente come descritto al punto 7.1.3., mescolando su agitatore magnetico sempre alla stessa velocità, uguale a quella applicata per le soluzioni di riferimento.

7.3. Campioni contenenti ioni solfato a concentrazione tra 1 e 10 mg/L

Prelevare 100,0 mL del campione in esame, porli in un beaker da 250 mL ed aggiungere 20,0 mL della soluzione tampone II (6.4.).

Preparare un bianco aggiungendo, in un beaker da 250 mL, 100,0 mL di acqua e 20,0 mL della soluzione tampone II (6.4.).

Procedere quindi alla misurazione del campione e del bianco, esattamente come descritto al punto 7.1.3., mescolando su agitatore magnetico sempre alla stessa velocità, uguale a quella applicata per le soluzioni di riferimento.

Non è importante l'esatta velocità di mescolamento, ma è di fondamentale importanza che tutte le misure vengano effettuate applicando la stessa velocità e barrette magnetiche di uguale forma e dimensioni, per ottenere cristalli di BaSO₄ il più uniformi possibile, analizzando soluzioni diverse.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

8.1. Campioni contenenti ioni solfato a concentrazione > 10 mg/L

La quantità di ione solfato presente nel campione viene calcolata direttamente dalla curva di taratura, sottraendo alla torbidità misurata per il campione quella misurata per il bianco e ricavando la concentrazione (mg/L) relativa al valore di torbidità netta ottenuto. L'eventuale diluizione effettuata deve essere corretta applicando la seguente formula:

$$\text{SO}_4^- \text{ (mg/L)} = \frac{C \cdot 100}{V}$$

dove:

C = concentrazione ottenuta (mg/L);

V = mL di campione prelevati per l'analisi.

8.2. Campioni contenenti ioni solfato a concentrazione tra 1 e 10 mg/L

Per calcolare la concentrazione di SO₄⁻ presente nel campione in esame, applicare la seguente formula:

$$\text{SO}_4^- \text{ (mg/L)} = C_{\text{camp}} - C_{\text{bia}}$$

dove:

C_{camp} = concentrazione (mg/L) ottenuta dalla curva di taratura e relativa alla torbidità letta per il campione;

C_{bia} = concentrazione (mg/L) ottenuta dalla curva di taratura e relativa alla torbidità letta per il bianco.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Al presente l'accuratezza e la precisione del metodo non vengono indicati.

BIBLIOGRAFIA

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed. Washington, D.C., 1992.

DETERMINAZIONE DEL CALCIO. METODO TITRIMETRICO ALL' EDTA

0. Generalità e definizioni

La determinazione dello ione calcio nelle acque è essenziale per la definizione del giudizio globale sulla loro utilizzazione come acqua potabile. La concentrazione dello ione calcio nelle acque dipende in maniera diretta dalla natura geologica dei terreni attraversati. Gli ioni calcio unitamente agli ioni magnesio concorrono alla definizione quantitativa della durezza delle acque.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago ed acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

2. Principio del metodo

La procedura analitica consiste nella titolazione complessometrica degli ioni calcio mediante una soluzione acquosa del sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) a valori di pH fortemente alcalini (pH 12 - 13).

Il punto equivalente nella titolazione viene rilevato mediante l'utilizzo di HSN noto come acido carbonalconico che forma, in presenza di ioni calcio, un complesso rosso che vira al blu al punto di equivalenza.

Nelle condizioni di pH adottate per la titolazione dello ione calcio, gli ioni magnesio precipitano sotto forma di idrossido di magnesio che pertanto non interferiscono nella determinazione.

3. Interferenze e cause di errore

Le acque destinate al consumo umano provengono da sorgive, falde profonde ed acque superficiali con requisiti opportuni e pertanto non contengono sostanze colorate capaci di causare interferenza nella valutazione del punto di viraggio.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro o polietilene, pulite con acido cloridrico, detersivo e risciacquate con acqua distillata o demineralizzata. L'analisi va eseguita al più presto possibile; se necessario conservare i campioni al buio e a 4°C per non più di 24 ore. I campioni devono essere riportati a temperatura ambiente prima della misura.

Il volume minimo di campione per la determinazione deve essere pari a 100 mL.

5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione almeno equivalente alla classe "B" e preferibilmente deve essere di classe "A". Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. Buretta graduata

Buretta da 25 mL con suddivisioni di 0,05 mL.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica ed acqua distillata o acqua di purezza equivalente.

6.1. Soluzione di EDTA 0,01 M

Essiccare per 2 ore a 80°C il sale disodico diidrato dell'EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$); pesare 3,725 g di sale essiccato, sciogliere in acqua e portare al volume di 1000 mL in matraccio tarato.

Conservare la soluzione di EDTA in bottiglia di polietilene e controllare la concentrazione periodicamente.

6.2. Soluzione di idrossido di potassio (KOH) 2 M

Sciogliere 112,2 g idrossido di potassio (KOH) in acqua e portare a volume in matraccio tarato da 1000 mL. Conservare in bottiglia di polietilene.

6.3. Soluzione di calcio ione di riferimento [0,01 M di carbonato di calcio ($CaCO_3$)]

Essiccare circa 2 g di $CaCO_3$ puro per 2 ore a 150°C, lasciare raffreddare a temperatura ambiente in essiccatore.

Pesare 1,0010 g di $CaCO_3$ essiccato in una beuta da 500 mL, inumidire con acqua, aggiungere goccia a goccia una soluzione di acido cloridrico (HCl) 4 mL/L finché il carbonato sia disciolto. Evitare un eccesso di acido. Aggiungere 200 mL di acqua e far bollire per alcuni minuti per liberare la CO_2 dalla soluzione.

Raffreddare a temperatura ambiente, aggiungere alcune gocce di indicatore rosso metile, aggiungere ammoniaca 3 M finché la soluzione ritorna di colore arancio.

Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL, portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

6.4. Soluzione di ammoniaca 3 M

Prelevare 462 mL di ammoniaca concentrata ($NH_3 \cdot H_2O$ 6,5 M) e diluire con acqua in matraccio tarato fino a 1000 mL.

6.5. Indicatore HSN (acido carbonalcalconico)

Miscelare accuratamente 0,200 g di HSN acido [2-idrossi-1-(idrossi-4-sulfo-1-naftilazo)-3-naftoico] ($C_{21}H_{14}N_2O_7S \cdot 3H_2O$) e 100,000 g di sodio cloruro (NaCl).

7. Procedure di misura

7.1. Standardizzazione della soluzione di EDTA (6.1.)

Standardizzare la soluzione (6.1.) verso la soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.) tramite la procedura descritta al punto (7.2.), usando 20 mL della soluzione di riferimento dello ione calcio (6.3.) diluiti a 50 mL con acqua.

La concentrazione C_1 della soluzione di EDTA, espressa in moli/L, è data da:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_1}{V_2}$$

dove:

C_2 = concentrazione, espressa in moli/L, della soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.) ;

V_1 = volume, espresso in mL, della soluzione di riferimento di ioni calcio (nel nostro caso 20 mL) ;

V_2 = volume, espresso in mL, di soluzione di EDTA usato per la standardizzazione.

7.2. Determinazione

Trasferire 100,0 mL esattamente misurati della soluzione da analizzare in una beuta da 250 mL, aggiungere 2 mL di soluzione di idrato di potassio (KOH) (6.2.) e circa 0,2 g di indicatore HSN (6.5.). Agitare e titolare immediatamente con la soluzione di EDTA (6.1.) tramite buretta (5.1.) sotto continua agitazione. Titolare piuttosto rapidamente all'inizio e più lentamente verso la fine; il punto finale si raggiunge quando il colore cambia al blu netto.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Il contenuto di ioni calcio, espresso in milligrammi per litro, è dato da:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ (mg/L)} = \frac{C_1 \cdot V_3 \cdot A}{V_0}$$

dove:

C_1 = concentrazione della soluzione di EDTA, espressa in millimoli per litro ;

V_0 = volume, espresso in mL, del campione d'acqua da analizzare, utilizzato nella determinazione ;

V_3 = volume, espresso in mL, della soluzione di EDTA usata nella titolazione ;

A = peso atomico del calcio (40,08)

9. Precisione ed accuratezza del metodo

La ripetibilità della misura della concentrazione in ioni calcio espressa in mg/L, nel campo di misura di un'acqua potabile, è data dalla seguente formula:

$$\pm r = 0,0095 \cdot C + 0,32$$

dove:

r = variazione rispetto al valore riscontrato;

C = concentrazione di ioni calcio in mg/L.

La riproducibilità della misura della concentrazione in ioni calcio, espressa in mg/L, nel campo di misura di un'acqua potabile è data dalla seguente formula:

$$\pm R = 0,037 \cdot C + 0,37$$

dove:

R = variazione rispetto al valore riscontrato ;

C = concentrazione in ioni calcio in mg/L.

Se il campione da analizzare contiene più di 100 mg/L di ioni calcio (Ca^{2+}) si rende necessaria un'opportuna diluizione del campione stesso prima di procedere alla determinazione analitica.

BIBLIOGRAFIA

ISO 6058. *Water Quality. Determination of Calcium Content EDTA by Titrimetric Method*, 1984.

DIN 38406/3. *Determination of Calcium and Magnesium*, 1983.

UNICHIM METODO 934, 1994.

DETERMINAZIONE DELLA DUREZZA TOTALE. METODO TITRIMETRICO ALL' EDTA

0. Generalità e definizioni

Con il termine "durezza" di un'acqua si identifica la caratteristica connessa alla limitata capacità dell'acqua a sciogliere saponi sodici e potassici quando siano presenti ioni bivalenti alcalino-terrosi (Ca^{2+} e Mg^{2+}) che determinano la precipitazione dei saponi stessi sotto forma dei corrispondenti sali di calcio e magnesio. Si distinguono diverse tipologie di durezza:

"Durezza temporanea"

E' il contenuto salino attribuibile ai sali di calcio e magnesio sotto forma di bicarbonati. Questi quando sottoposti a riscaldamento, all'ebollizione precipitano come carbonati a seguito della perdita dell'anidride carbonica (CO_2) presente nel campione.

"Durezza permanente"

E' il contenuto salino di un'acqua in ioni calcio e magnesio che non hanno subito trasformazioni a seguito del processo di ebollizione in quanto derivanti dalla ionizzazione o dalla dissociazione dei corrispondenti cloruri, nitrati, solfati, ecc.

"Durezza totale"

E' il contenuto in ioni calcio e magnesio espresso come carbonato di calcio (CaCO_3), che corrisponde alla somma della *durezza permanente* e della *durezza temporanea*. Questa viene determinata sull'acqua prima di essere sottoposta a trattamento termico.

La *durezza temporanea* viene pertanto valutata come differenza tra la *durezza totale* e la *durezza permanente*.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago e acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

2. Principio del metodo

La procedura analitica si basa sulla titolazione complessometrica degli ioni calcio e magnesio, disciolti nel campione tamponato a pH 10, con una soluzione di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) in presenza di eriocromo T come indicatore. In tali condizioni il campione da titolare assume un colore rosso-violetto che al raggiungimento del punto equivalente (quando tutti gli ioni calcio e magnesio sono stati complessati dell'EDTA) vira al blu.

3. Interferenze e cause di errore

In acque con elevato contenuto di altri ioni alcalino-terrosi e di ioni metallici appartenenti al terzo gruppo, la determinazione della *durezza totale* può essere affetta da errori in eccesso rispetto al valore calcolato a partire dal contenuto reale in ioni calcio e magnesio. Ciò è dovuto al consumo di EDTA da parte dei suddetti ioni polivalenti interferenti.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro o polietilene, pulite con acido cloridrico, detersivo e risciacquate con acqua distillata o demineralizzata. L'analisi va eseguita al più presto possibile; se necessario conservare i campioni al buio e a 4°C per non più di 24 ore. I campioni devono essere riportati a temperatura ambiente prima della misura.

Il volume minimo di campione per la determinazione deve essere pari a 100 mL.

5. Apparecchiatura

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

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica ed acqua distillata o acqua di purezza equivalente.

6.1. Soluzione di EDTA 0,01 M

Essiccare per 2 ore a 80°C il sale disodico diidrato dell'EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot Na_2 \cdot 2H_2O$); pesare 3,725 g di sale essiccato, scioglierlo in acqua e portare al volume di 1000 mL in un matraccio tarato. Conservare la soluzione di EDTA in bottiglia di polietilene e controllare la sua concentrazione periodicamente.

6.2. Soluzione tampone di ammonio cloruro (NH_4Cl) e del sale di sodio e magnesio dell'EDTA

Sciogliere 67,5 g di ammonio cloruro (NH_4Cl) in 570 mL di soluzione di ammoniaca al 25% m/m, aggiungere 5,0 g del sale di sodio e magnesio dell'EDTA e portare a 1000 mL con acqua.

6.3. Soluzione di ione calcio di riferimento ($CaCO_3$ 0,01 M)

Essiccare circa 2,0 g di $CaCO_3$ puro per 2 ore a 150°C, lasciare raffreddare a temperatura ambiente in essiccatore. Pesare 1,0010 g di $CaCO_3$ essiccato, porre in una beuta da 500 mL, inumidire con acqua, aggiungere goccia a goccia una soluzione di HCl 4 mL/L finché il carbonato sia disciolto. Evitare un eccesso di acido; aggiungere 200 mL di acqua e bollire per alcuni minuti per liberare la CO_2 dalla soluzione. Raffreddare a temperatura ambiente, aggiungere alcune gocce di indicatore rosso metile, aggiungere ammoniaca 3 M finché la soluzione ritorna di colore arancio. Trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL, portare a volume con acqua ed omogeneizzare.

6.4. Indicatore nero eriocromo T (MB 11) [sale sodico dell'acido (1-idrossi-2-naftilazo)-2-naftol-6 nitro-4-solfonico]

Miscelare accuratamente 0,2 g di MB 11 ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$) in 75 mL di trietanolammina e 25 mL di etanolo. In alternativa al "mordent black" si può usare come indicatore l'eriocromo T (nero).

7. Procedure di misura

7.1. Standardizzazione della soluzione di EDTA (6.1.)

Standardizzare la soluzione (6.1.) verso la soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.) tramite la procedura descritta al punto (7.2.), usando 20 mL della soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.) diluiti a 50 mL con acqua. La concentrazione C_1 della soluzione di EDTA, espressa in moli/L, è data da:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_1}{V_2}$$

dove:

C_2 = concentrazione, espressa in moli/L, della soluzione di riferimento di ioni calcio (6.3.);

V_1 = volume, espresso in mL, della soluzione di riferimento di ioni calcio (nel nostro caso 20 mL);

V_2 = volume, espresso in mL, di soluzione di EDTA usato per la standardizzazione.

7.2. Determinazione

Per mezzo di una pipetta tarata, trasferire 50,0 mL del campione da analizzare in una beuta da 250 mL, aggiungere 4 mL di tampone (6.2.) e circa 0,2 g di indicatore MB 11 (6.4.). Agitare e titolare immediatamente con la soluzione di EDTA (6.1.) tramite buretta e sotto continua agitazione. Titolare piuttosto rapidamente all'inizio e più lentamente verso la fine; il punto finale si raggiunge quando il colore cambia al blu netto. Il colore non dovrebbe cambiare aggiungendo un'ulteriore goccia di soluzione di EDTA.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

La *durezza totale* può essere espressa secondo scale di riferimento di tipo francese (F), tedesco (T) ed inglese (I).

In Tabella 1 sono riportati i fattori di conversione tra le diverse scale di riferimento e la conversione al contenuto in mg/L di $CaCO_3$ e in mg/L di CaO.

La *durezza*, espressa in gradi francesi °F, è data da:

$$\text{Durezza (°F)} = \frac{V_3 \cdot M \cdot 10}{V_4}$$

dove:

V_3 = volume, in mL, consumato per la titolazione del campione (7.2.);

M = molarità esatta della soluzione di EDTA (6.1.);

V_4 = volume, in mL, del campione esaminato.

Tabella 1. - Durezza delle acque: confronto e corrispondenza tra le varie unità di misura ^(a).

Unità di misura	° F	° T	° I	CaCO ₃ (mg/L)	CaO (mg/L)
1° F	1	0,56	0,7	10	5,6
1° T	1,79	1	1,25	17,9	10
1° I	1,43	0,8	1	14,3	8
CaCO ₃ (mg/L)	0,1	0,056	0,069	1	0,56
CaO (mg/L)	0,179	0,1	0,125	1,79	1

(a): ° F = gradi francesi, ° T = gradi tedeschi, ° I = gradi inglesi.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Al presente l'accuratezza e la precisione del metodo non vengono indicati.

BIBLIOGRAFIA

ISO 6059. *Water Quality. Determination of the Sum of Calcium and Magnesium - EDTA titrimetric method*, 1984.

DIN 38406/3. *Determination of Calcium and Magnesium*, 1983.

IRSA-CNR-C013. *Determinazione del Magnesio nelle Acque*, 1986.

UNICHIM METODO 935, 1994.

DETERMINAZIONE DEL RESIDUO FISSO A 180°C. METODO GRAVIMETRICO

0. Generalità e definizioni

Nelle analisi delle acque destinate al consumo umano la determinazione del contenuto di solidi totali disciolti assume un valore fondamentale utile per la loro classificazione.

Il contenuto di solidi, ottenuto come residuo dopo evaporazione dell'acqua ed essiccamento a 180°C, costituisce il cosiddetto "*residuo fisso a 180°*". Il valore teorico del contenuto in solidi totali disciolti valutato come somma complessiva di anioni, cationi e silice non coincide con il valore del *residuo fisso a 180°* generalmente inferiore al valore teorico.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda e superficiali e per le acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

2. Principio del metodo

Il campione di acqua da analizzare viene sottoposto a riscaldamento fino all'allontanamento dei componenti volatili ed al raggiungimento della temperatura di 180°C, valore a cui si effettua un condizionamento del *residuo fisso* fino a peso costante. In tali condizioni si ottengono valori comparabili con quelli risultanti dalla somma delle concentrazioni di anioni, cationi e silice determinati singolarmente con procedure analitiche standard, riportate nella presente rassegna metodologica.

3. Interferenze e cause di errore

La condizione determinante al fine di ottenere una corretta valutazione del *residuo fisso* è strettamente legata ad una corretta procedura nella fase di eliminazione dei componenti volatili, in maniera da evitare una evaporazione tumultuosa del campione e contaminazioni accidentali sia del contenitore che del *residuo fisso*. Inoltre il raggiungimento del peso costante non è sempre ottenibile rapidamente. Il residuo essiccato a 180°C perderà quasi tutta l'acqua di occlusione, ma parte dell'acqua di cristallizzazione potrà rimanere, specialmente se sono presenti solfati.

I bicarbonati verranno trasformati in carbonati e questi potranno essere parzialmente decomposti in ossidi e sali basici.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro o di polietilene. Riempire completamente le bottiglie onde evitare che il contatto con l'aria possa causare la precipitazione degli ioni ferrici e chiudere il contenitore al fine di evitare perdite di anidride carbonica che possono determinare la precipitazione del calcio e del magnesio sotto forma di idrossidi. Trasportare e conservare il campione in assenza di luce ed alla temperatura di 4°C. Eseguire l'analisi al più presto possibile e non oltre le 24 ore successive al prelievo dopo aver riportato il campione a temperatura ambiente.

Il volume consigliato per il campionamento è di 1000 mL.

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 deve essere di classe "A".

Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. Capsule di platino

Il platino è il materiale più adatto perché inerte nelle condizioni d'uso e facilmente condizionabile fino al raggiungimento della costanza di peso. In alternativa si possono usare capsule di nichel, porcellana o silice. Sia la porcellana che la silice non sono adatte per acque alcaline ($\text{pH} > 9$).

Le capsule da utilizzare devono avere una capacità di 150-200 mL.

5.2. Sistema di riscaldamento

Lampada a quarzo o bagno a sabbia.

5.3. Stufa

Stufa munita di termostato capace di mantenere costante la temperatura prefissata entro l'ambito di $\pm 2^\circ\text{C}$.

5.4. Bilancia

Bilancia analitica con portata massima di 200 g e precisione 0,1 mg.

6. Reagenti

Per questa procedura non è richiesto nessun tipo di reagente.

7. Procedura di misura

7.1. Essiccamento della capsula

Si essicca la capsula preliminarmente in stufa per circa 1 ora, alla temperatura di $180 \pm 2^\circ\text{C}$, fino a peso costante.

7.2. Filtrazione del campione

Filtrare il campione su di un filtro a $0,45 \mu\text{m}$.

7.3. Volume da analizzare

Si preleva un'aliquota del campione di acqua filtrata che possa presumibilmente fornire un residuo compreso tra 25 e 250 mg e preferibilmente tra 100 e 250 mg. Un calcolo preliminare fatto in base al valore della conducibilità elettrica specifica è normalmente sufficiente per determinare il volume da evaporare.

7.4. Essiccamento del campione

Porre l'aliquota misurata del campione d'acqua nella capsula tarata ed evaporare sino a piccolo volume con lampada a quarzo o bagno a sabbia, evitando l'ebollizione. Completare l'evaporazione dell'acqua trasferendo la capsula in stufa ed innalzando

progressivamente la temperatura fino a 180 °C. Essiccare fino a peso costante (si considera peso costante quello ottenuto quando la variazione di peso riscontrata in due cicli successivi di riscaldamento, raffreddamento e pesata non superi 0,5 mg).

7.5. Pesata

Pesare la capsula subito dopo averla fatta raffreddare in essiccatore.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Il residuo fisso del campione si calcola mediante la formula:

$$\text{Residuo fisso (mg/L)} = \frac{P \cdot 1000}{V_c}$$

dove:

P = massa del residuo fisso determinato (mg);

V_c = volume del campione prelevato (mL).

9. Precisione ed accuratezza del metodo

La procedura analitica adottata non presenta problemi oggettivi intrinseci. La precisione della misura è dipendente dall'operatore e dall'apparecchiatura impiegata.

BIBLIOGRAFIA

IRSA/B005. *Metodi di Analisi per le Acque*, 1982.

DIN 38409/1. *Determination of Total Dry Residue, Filtrate Dry Residue and Residue on Ignition*, 1987.

UNICHIM METODO 936, 1994.

DETERMINAZIONE DEI NITRATI (AZOTO NITRICO). METODO SPETTROFOTOMETRICO DIRETTO ALL' UV

0. Generalità e definizioni

Lo ione nitrato costituisce la forma azotata più ossidata, ed è comunemente presente nelle acque destinate al consumo umano. Nelle acque sotterranee a volte si riscontra in elevata quantità come conseguenza di un inquinamento remoto.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago e acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

Il metodo è applicabile nel campo di concentrazione compreso tra 0,5 e 45 mg/L di NO_3^- ; il suo limite di rilevabilità è di 0,1 mg/L di NO_3^- .

2. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla misura dell'assorbanza che lo ione nitrato presenta a 210 nm; considerato che anche le sostanze organiche naturalmente presenti nell'acqua assorbono in tale regione dello spettro, è necessario eseguire anche una misura dell'assorbanza a 275 nm, lunghezza d'onda a cui generalmente assorbono le sostanze organiche ma non i nitrati, ed introdurre una correzione che è accettabile per acque che contengono sostanze organiche in limitata quantità.

Il segnale dell'assorbanza, letto a 210 nm ed eventualmente corretto con quello ottenuto a 275 nm, viene confrontato con l'assorbanza riscontrata su una serie di soluzioni di riferimento per calcolare la concentrazione dei nitrati nel campione in esame.

3. Interferenze

Le maggiori interferenze alla determinazione dello ione nitrato con questo metodo derivano dalla presenza di sostanze organiche come acidi umici e fulvici.

Tale interferenza può essere compensata se la concentrazione di dette sostanze non è elevata (8.1.); in caso contrario se ne sconsiglia l'impiego.

I tensioattivi, gli ioni nitrito, clorito e clorato possono causare interferenze, quando sono presenti in concentrazioni nettamente superiori a quelle riscontrabili nelle acque destinate al consumo umano.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

I campioni vengono prelevati in modo omogeneo e trasferiti rapidamente in contenitori di polietilene o di vetro borosilicato. Si conservano al riparo dalla luce, ad una temperatura inferiore a 5°C, fino al momento dell'analisi che comunque deve essere effettuata entro le 24 ore.

La quantità minima consigliata di campione necessaria per la determinazione è di 200 mL.

5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata almeno equivalente alla classe "B", preferibilmente alla classe "A". Inoltre occorre prestare molta attenzione alla pulizia della stessa per evitare contaminazioni.

5.1. Spettrometro UV-VIS per misure di assorbanza fino al limite di 200 nm.

5.2. Celle in quarzo con cammino ottico da 1 o 5 cm. Si consiglia di utilizzare celle dedicate esclusivamente a misure con questo metodo, onde evitare interferenze dovute a tracce di residui derivanti da altre determinazioni.

6. Reagenti

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi. L'acqua indicata nel metodo, deve avere una purezza equivalente al grado 1 delle norme ISO 3696.

6.1 Potassio nitrato, soluzione di riferimento concentrata, 1,0 g/L come NO_3^-

Pesare 1,630 g di potassio nitrato (KNO_3), preventivamente essiccato per 24 ore a 105-110°C. Trasferire in un matraccio tarato da 1000 mL, solubilizzare in 800 mL di acqua, aggiungere 2 mL di cloroformio, diluire a volume con acqua ed omogeneizzare. La soluzione così preparata è stabile per sei mesi.

6.2 Potassio nitrato, soluzione di riferimento diluita, 0,1 g/L come NO_3^-

Trasferire 10,0 mL di soluzione di potassio nitrato (6.1.) in un matraccio tarato da 100 mL, aggiungere 0,2 mL di cloroformio, diluire a volume con acqua ed omogeneizzare. La soluzione così preparata è stabile per 6 mesi.

7. Procedura e misura

7.1. Curva di taratura

7.1.1. Trasferire, in altrettanti matracci tarati da 100 mL, 0 - 0,1 - 0,5 - 1,0 - 5,0 e 10,0 mL di potassio nitrato - soluzione di riferimento (6.2.), diluire a volume con acqua ed omogeneizzare. Le varie soluzioni conterranno rispettivamente 0 - 0,1 - 0,5 - 1,0 - 5,0 e 10,0 mg/L di NO_3^- .

7.1.2. Trasferire un'aliquota sufficiente delle varie soluzioni preparate secondo 7.1.1. in altrettante celle da 1 cm di cammino ottico. Effettuare le letture delle assorbanze a 210 nm, azzerando lo strumento con la soluzione "0" (zero).

7.1.3. Costruire la curva di taratura su carta millimetrata, ponendo in ordinata le assorbanze lette ed in ascissa le corrispondenti quantità di NO_3^- espresse in mg/L.

7.2 Determinazione

7.2.1. Filtrare il campione d'acqua attraverso un filtro con porosità 0,45 µm scartando i primi 50 mL di filtrato e raccogliendo i successivi in un recipiente di vetro pulito e asciutto.

7.2.2. Trasferire un'aliquota sufficiente di campione in una cella da 1 cm di cammino ottico ed effettuare la lettura dell'assorbanza a 210 e 275 nm azzerando lo strumento con acqua contenuta in un'altra cella da 1 cm.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

8.1. Correggere l'assorbanza letta a 210 nm sottraendo 2 volte l'assorbanza letta a 275 nm per eliminare l'eventuale contributo dovuto alle sostanze organiche :

$$A_{210\text{ nm}} \text{ corretta} = A_{210\text{ nm}} - 2 \cdot A_{275\text{ nm}}$$

Il risultato è da ritenersi accettabile quando viene soddisfatta la seguente espressione:

$$\frac{A_{210\text{ nm}} - 2 \cdot A_{275\text{ nm}}}{A_{210\text{ nm}}} \cdot 100 \geq 90$$

8.2. La concentrazione dello ione nitrico (NO_3^-), espressa in milligrammi per litro, è ricavata direttamente dalla curva di taratura in funzione dell'assorbanza corretta del campione calcolata in 8.1.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

9.1. Per quanto riguarda la ripetibilità della misura al livello di concentrazioni di circa 10 mg/L, si sono riscontrati valori di deviazione standard percentuale pari a:

$$\text{D.S.} : \pm 0,6 \%$$

9.2. Per quanto riguarda la riproducibilità della misura, a livello di concentrazioni di circa 10 mg/L (prove eseguite in quattro laboratori), si sono trovati valori di deviazione standard percentuale pari a:

$$\text{D.S.} : \pm 3,7 \%$$

9.3. Casi particolari

9.3.1. Per concentrazioni molto basse si consiglia l'impiego di le celle da 5 cm di cammino ottico sia per la misura dell'assorbanza del campione sia per la costruzione della curva di taratura.

9.3.2. Per concentrazioni elevate, ossia quando l'assorbanza del campione risulta superiore all'ultimo punto della curva di taratura, è necessario ricorrere ad opportune

diluizioni in modo da rientrare nell'intervallo di concentrazione compreso nella curva di taratura, tenendo conto del fattore di diluizione.

In questo caso, nell'espressione dei risultati (§.), bisogna tener conto del fattore di diluizione. Pertanto la concentrazione di NO_3^- nel campione sarà data dalla seguente formula:

$$\text{NO}_3^- (\text{mg/L}) = C \cdot D$$

dove:

C = mg/L di NO_3^- ricavati dalla curva di taratura sulla base dell'assorbanza corretta (8.1.);

D = fattore di diluizione del campione.

BIBLIOGRAFIA

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WPCF. 18th Ed. Washington, D.C., 1992.
UNICHIM METODO 939, 1994.

DETERMINAZIONE DEI NITRITI (AZOTO NITROSO). METODO SPETTROFOTOMETRICO 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.

Eseguito 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.

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 , $d = 1,83 \text{ g/mL}$), 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 , $d = 1,18 \text{ g/mL}$) 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 $110^\circ C$ 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 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 $\mu\text{g/L}$ 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 $\mu\text{g/L}$ 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 NO_2^-).* 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 NO_2^- . 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 .

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 NO_2^- , è data dalla seguente formula:

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

dove:

A sono i microgrammi di NO_2^- 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.

DETERMINAZIONE DELL' AMMONIACA (AZOTO AMMONIACALE). REATTIVO DI NESSLER: PROCEDIMENTO DIRETTO O DOPO DISTILLAZIONE A pH 9,5

0. Generalità e definizioni

La presenza di azoto ammoniacale nelle acque può dipendere da fenomeni naturali, come il dilavamento del suolo, o derivare dall'uso di fertilizzanti, da scarichi civili e/o industriali, da emissioni gassose sotterranee, dalle precipitazioni atmosferiche, ecc.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago e le acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti.

Il metodo per distillazione è consigliato quando l'ammoniaca è presente in tracce od in presenza di sostanze interferenti; può essere utilizzato nell'intervallo di concentrazioni tra 0,05 e 1 mg/L. Il metodo diretto viene usualmente impiegato se presenti quantità apprezzabili di ammoniaca (> 0,2 mg/L e fino a 5 mg/L) ed in assenza di interferenze significative.

E' possibile, in entrambi, i casi determinare concentrazioni più elevate dopo diluizione del campione.

Il limite di rivelabilità è di 0,02 mg/L. Tuttavia concentrazioni inferiori a 0,1 mg/L danno risposte poco riproducibili.

2. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla distillazione di un'aliquota di campione, tamponata a pH 9,5. Il distillato viene fatto reagire con il reattivo di Nessler; si misura l'assorbanza a 410 nm del complesso formatosi mediante uno spettrofotometro. La concentrazione incognita di ammoniaca viene determinata mediante una curva di taratura precedentemente ottenuta.

In alternativa il reattivo di Nessler può essere aggiunto direttamente al campione senza effettuare la distillazione preliminare, nel caso in cui l'acqua non abbia subito trattamenti atti a bloccare l'ammoniaca.

3. Interferenze e cause di errore

Con la tecnica di distillazione dell'ammoniaca dal campione interferenze analitiche sono difficilmente ipotizzabili, essendo soprattutto riferibili all'eventuale presenza nel campione di urea o cianati, che possono idrolizzarsi durante la distillazione a pH 9,5. Composti organici come chetoni, aldeidi, alcoli ed alcune ammine possono causare una colorazione gialla o torbidità con la reazione di Nessler dopo distillazione. Alcuni di questi composti, come la formaldeide, possono essere rimossi prima della distillazione mediante ebollizione a basso pH.

Effettuando la reazione di Nessler direttamente sul campione di acqua sono invece possibili numerose interferenze, anche a causa dell'alcalinità del reattivo. Torbidità, colorazione del campione, sostanze che precipitano con ioni ossidrilici, come magnesio e

calcio, interferiscono con la lettura spettrofotometrica, mentre glicina, idrazina ed alcune ammine reagiscono con il reattivo di Nessler, dando la caratteristica colorazione gialla.

Il cloro residuo libero eventualmente presente nel campione può reagire con l'ammoniaca: esso va ridotto subito dopo il campionamento.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare campioni in bottiglie di vetro neutro previamente lavate con HCl diluito e poi con acqua distillata. Prima del riempimento lavare più volte il contenitore con l'acqua da analizzare. Riempire bene i contenitori e chiuderli accuratamente.

Il volume minimo da campionare è di 1 litro.

Il campione deve essere conservato alla temperatura di + 4°C ed analizzato al massimo entro 24 h dal campionamento. Se un'analisi rapida fosse impossibile, aggiungere al campione 0,8 mL di H₂SO₄ conc./L. In questo caso, subito prima dell'analisi, neutralizzare il campione con NaOH o KOH.

La conservazione del campione è una fase molto delicata dell'analisi perché in presenza di attività microbica e di composti del ciclo dell'azoto si può avere la formazione di ammoniaca dopo il campionamento.

Il cloro residuo libero eventualmente presente deve essere rimosso prima possibile, aggiungendo al campione una quantità equivalente di una soluzione riducente.

5. Apparecchiatura

Vetreteria di normale uso in laboratorio di precisione certificata almeno di classe "B" e preferibilmente di classe "A".

5.1. **Apparecchio per la distillazione con refrigerante e camicia riscaldante**

5.2. **pH-metro**

5.3. **Spettrofotometro con celle da 1 cm di cammino ottico, operante nel campo del visibile.**

6. Reagenti

Nel corso delle analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica.

6.1. Acqua

Utilizzare acqua deionizzata e priva di ammoniaca preparata per scambio ionico o per distillazione. Controllare sempre l'acqua ottenuta dopo aver effettuato uno dei procedimenti suddetti: si possono avere bianchi molto alti. Conservare in contenitori di vetro ben chiusi e contenenti circa 10 g per litro di acqua di una resina fortemente acida a scambio cationico.

6.1.1. *Per scambio ionico.* Passare acqua deionizzata attraverso una colonna di scambio ionico contenente una resina fortemente acida a scambio cationico mescolata con una fortemente basica a scambio anionico. Selezionare quelle resine che permettano anche di

rimuovere composti organici che possono interferire con la determinazione dell'ammoniaca. Alcune resine a scambio anionico possono rilasciare ammoniaca; in questo caso utilizzare esclusivamente la resina a scambio cationico.

6.1.2. Per distillazione. Aggiungere 0,1 mL di H_2SO_4 concentrato ad 1 litro di acqua deionizzata e distillarla.

6.2. Soluzione NaOH 0,1 N

Solubilizzare 4,00 g di NaOH in acqua e portare al volume di 1000 mL con acqua.

6.3. Soluzione tetraborato di sodio 0,025 N

Solubilizzare 9,50 g di $NaB_4O_7 \cdot 10 H_2O$ in acqua e portare a 1000 mL.

6.4. Soluzione tampone borato (pH = 9,5)

Aggiungere 88 mL della soluzione 6.2. a 500 mL della soluzione 6.3. in un pallone tarato. Portare a 1000 mL con acqua.

6.5. Soluzione di acido bórico (2%)

Solubilizzare 20,00 g di acido bórico anidro in acqua e portare a 1000 mL con acqua.

6.6. Soluzione di solfato di zinco

Solubilizzare 100,0 g di $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ in acqua e portare a 1000 mL con acqua.

6.7. Soluzione di NaOH 6N

Solubilizzare 120,0 g di NaOH in 500 mL di acqua e portare a 1000 mL con acqua.

6.8. Soluzioni stabilizzanti

6.8.1. Soluzione di EDTA. Solubilizzare 50,0 g di sale bisodico dell'acido etilendiamminotetraacetico in 60 mL di acqua contenente 10,0 g di NaOH. Se necessario scaldare leggermente fino a solubilizzazione completa e, dopo raffreddamento, portare a 100 mL con acqua.

6.8.2. Soluzione di sale di Seignette. Solubilizzare 50,0 g di tartrato doppio di sodio e potassio tetraidrato ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) in 100 mL di acqua. Allontanare l'ammoniaca eventualmente presente portando la soluzione ad ebollizione fino ad evaporazione di circa 30 mL. Dopo raffreddamento riportare a 100 mL con acqua.

6.9. Soluzioni di riferimento contenenti ione ammonio

6.9.1. Pesare 2,9655 g di NH_4Cl anidro, seccato in stufa a $100^\circ C$ per 1h, ed immetterli in matraccio tarato da 1000 mL portando a volume con acqua (1 mL di questa soluzione = 1 mg NH_4^+).

6.9.2. Diluire 10 mL della soluzione 6.9.1. a 1000 mL con acqua. (1 mL di questa soluzione = 0,01 mg NH_4^+).

6.10. Reattivo di Nessler

Solubilizzare 100 g HgI_2 e 70 g KI in una piccola quantità di acqua; solubilizzare a parte

160 g di NaOH in 500 mL di acqua in un matraccio tarato da 1.000 mL. Aggiungere, lentamente ed agitando, la miscela HgI_2 e KI alla soluzione di NaOH e portare a volume con acqua. Conservare il reattivo al buio ed in recipienti di vetro pirex; in queste condizioni si mantiene stabile per circa 1 anno.

7. Procedure di misura

7.1. Distillazione a pH = 9,5

7.1.1. Taratura. Prelevare 0 (bianco) - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 - 6,0 - 7,0 - 10,0 mL della soluzione di riferimento (6.9.2.), introdurli in cilindri graduati da 50 mL con chiusura a smeriglio, aggiungere 10 mL della soluzione di acido borico al 2% (6.5.) e portare al volume di 50 mL con acqua.

Aggiungere 3,0 mL di reattivo di Nessler (6.10.) a ciascun cilindro, chiudere e mescolare.

Lasciar reagire esattamente per 30' e poi misurare spettrofotometricamente l'assorbanza delle soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni, alla lunghezza d'onda di 410 nm, con celle da 1 cm di cammino ottico contro il bianco materiali e reattivi.

Riportare in grafico i valori di assorbanza dei campioni di riferimento in corrispondenza dei mg di NH_4^+ contenuti nel cilindro (50 mL).

7.1.2. Determinazione. Immettere 500 mL dell'acqua da analizzare (che non deve contenere più di 1 mg/L di ammoniaca; in caso di concentrazioni superiori effettuare diluizioni del campione con acqua) e 25 mL di tampone borato (6.4.) nel pallone da distillazione da 1.000 mL. Controllare il pH, che deve essere circa 9,5.

Aggiungere al campione così preparato 4-5 palline di vetro e distillare con camicia riscaldante e refrigerante, raccogliendo il distillato in un cilindro graduato da 250 mL, nel quale sono stati precedentemente immessi 50 mL della soluzione di acido borico al 2% (6.5.). Raccogliere un volume leggermente inferiore a 200 mL e portare ad esatto volume (250 mL) con acqua, chiudere il cilindro ed agitare per mescolare. Prelevare 50 mL della soluzione risultante, immetterli in un cilindro graduato, e procedere con l'aggiunta del reattivo di Nessler (6.10.), esattamente come descritto nel punto 7.1.1. Effettuare una prova in bianco esattamente come sopra descritto, utilizzando acqua (6.1.) invece del campione.

7.2. Determinazione diretta

7.2.1. Taratura. Prelevare 0 (bianco) - 2,0 - 5,0 - 10,0 - 20,0 - 30,0 - 40,0 - 50,0 mL della soluzione di riferimento (6.9.2.), introdurli in cilindri graduati da 100 mL con chiusura a smeriglio e portare al volume di 100 mL con acqua.

Aggiungere 1,0 mL della soluzione di $ZnSO_4$ (6.6.) a ciascun cilindro, mescolare ed aggiungere 0,4 - 0,5 mL della soluzione di NaOH (6.7.) fino ad un pH di 10,5. Attendere fino alla formazione di un precipitato la cui sedimentazione renda il supernatante limpido ed incolore.

Chiarificare se necessario per centrifugazione o filtrazione; se si utilizza la filtrazione, verificare che il filtro di carta non contenga ammoniaca.

Quindi filtrare la soluzione di ciascun cilindro, scartando i primi 25 mL di filtrato.

Prelevare 50 mL di ciascun filtrato, aggiungere 0,05 mL (1 goccia) della soluzione di EDTA (6.8.1.) o 0,1 mL (2 gocce) della soluzione di sale di Seignette (6.8.2.).

Mescolare ed aggiungere 2,0 mL del reattivo di Nessler (6.10.) se è stata usata la soluzione di EDTA, o 1,0 mL del reattivo di Nessler (6.10.) se è stata usata la soluzione del sale di Seignette. Mescolare bene.

Lasciar reagire esattamente per 30' e poi misurare spettrofotometricamente l'assorbanza delle soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni, alla lunghezza d'onda di 410 nm, con celle da 1 cm di cammino ottico contro il bianco materiali e reattivi.

Riportare in grafico i valori di assorbanza dei campioni di riferimento, in corrispondenza della concentrazione (mg/L) di NH_4^+ in ciascun campione di riferimento.

7.2.2. Determinazione. Prelevare 100 mL di campione e procedere esattamente come descritto nel punto 7.2.1. a partire dall'aggiunta di 1 mL della soluzione ZnSO_4 (6.6.). Effettuare una prova in bianco, utilizzando acqua (6.1.) invece del campione.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

8.1. Espressione dei risultati - determinazione dopo distillazione

La quantità di ammoniaca presente nel campione può essere calcolata dalla seguente relazione:

$$\text{NH}_4^+ \text{ (mg/L)} = A \cdot D \cdot 10$$

dove:

A = quantità in mg di NH_4^+ in 50 mL di distillato, ricavata dalla curva di taratura.

D = eventuale fattore di diluizione per campioni in cui la concentrazione di ammoniaca è superiore a 1,0 mg/L.

10 = fattore che tiene conto del volume di campione utilizzato (0,5 L) e dell'aliquota di distillato analizzato (50 mL = 1/5 del distillato).

8.2. Espressione dei risultati - determinazione diretta

La quantità di ammoniaca presente nel campione può essere calcolata dalla seguente relazione:

$$\text{NH}_4^+ \text{ (mg/L)} = A \cdot D$$

dove:

A = mg/L di NH_4^+ presenti nel campione, ricavati dalla curva di taratura.

D = eventuale fattore di diluizione per campioni in cui la concentrazione di ammoniaca è superiore a 5,0 mg/L.

9. Precisione e accuratezza del metodo

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

BIBLIOGRAFIA

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WPCF. 17th Ed. Washington, D.C., 1989.

METODI ANALITICI PER LE ACQUE. CNR Istituto Ricerca sulle Acque, 1977.

DETERMINAZIONE DELL' OSSIDABILITÀ AL PERMANGANATO. METODO TITRIMETRICO

0. Generalità e definizioni

L'ossidabilità al permanganato è una misura convenzionale della contaminazione dovuta a materiale organico e a sostanze inorganiche ossidabili presenti nel campione di acqua. L'ossidabilità del permanganato non può pertanto essere utilizzata come una misura rigorosa del tenore in sostanze organiche presenti nell'acqua. Essa è solamente un indice convenzionale che misura le proprietà riducenti dell'acqua.

Tale indice è comunque ben utilizzabile per valutare la qualità dell'acqua: nella generalità dei casi la qualità dell'acqua migliora all'abbassarsi di tale indice.

L'ossidabilità al permanganato è definita come la quantità di ossigeno, espressa in mg/L, equivalente alla quantità di permanganato consumato quando un campione di acqua è trattato con una soluzione di potassio permanganato in ambiente acido e in condizioni ben definite.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago e le acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti

Nel caso di acque mediamente e fortemente inquinate è preferibile valutare l'ossidabilità mediante l'uso di bicromato di potassio.

Il parametro della ossidabilità con il permanganato in ambiente acido è una valutazione globale aspecifica di tutte le sostanze ossidabili dal potassio permanganato (sostanze organiche, solfuri, nitriti, sali ferrosi, ecc.).

Il limite inferiore del campo ottimale di misura è di 0,5 mg/L di O₂.

2. Principio del metodo

Trattamento del campione per 10 minuti all'ebollizione con una quantità nota di potassio permanganato e di acido solforico .

Riduzione di una parte del potassio permanganato ad opera delle sostanze ossidabili presenti nel campione e successiva determinazione del potassio permanganato consumato mediante addizione di un eccesso di sodio ossalato in soluzione, equivalente alla quantità iniziale di potassio permanganato aggiunto, e da ultimo titolazione finale a circa 70° C con potassio permanganato.

3. Interferenze e cause di errore

Nelle condizioni operative del metodo i cloruri, se presenti in concentrazioni superiori a 300 mg/L, interferiscono significativamente sulla misura essendo ossidati a Cl₂.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Al momento del prelievo acidificare il campione con 5 mL di acido solforico diluito (6.1.) per ogni litro di campione. Se si prevede di effettuare l'analisi dopo 6 ore dal prelievo è bene conservare il campione in bottiglia scura ad una temperatura inferiore a 5°C.

La conservazione del campione deve essere limitata il più possibile.

Il volume minimo consigliato di campione da prelevare per questa determinazione è di 250 mL.

5. Apparecchiatura

Tutta la vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione certificata almeno equivalente alla classe "B", preferibilmente alla classe "A".
Tutta la vetreria da utilizzare per questa analisi deve essere preventivamente lavata con soluzione acida di permanganato caldo (90-95°C) e risciacquata con acqua.

5.1. Piastra riscaldante munita di agitatore elettromagnetico.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica e acqua purificata secondo quanto descritto in seguito. Non utilizzare assolutamente acqua deionizzata proveniente da trattamento con resine a scambio ionico. L'acqua a basso consumo di potassio permanganato può essere preparata aggiungendo 5 mL di acido solforico diluito (6.1.) e una quantità in leggero eccesso di potassio permanganato, soluzione madre (6.4.), ad un litro di acqua. Distillare in un'apparecchiatura in vetro scartando i primi 100 mL. Conservare in bottiglia di vetro munita di tappo in vetro.

6.1. Acido solforico diluito

In un beaker da 400 mL, contenente 150 mL di acqua, versare lentamente, sotto continua agitazione e raffreddando esternamente 50,0 mL di acido solforico concentrato ($d = 1,84$ g/mL) misurati con un cilindro. Aggiungere goccia a goccia la soluzione di potassio permanganato (6.4.) sino ad ottenere una colorazione rosa persistente. Raffreddare e conservare in bottiglia tappata.

6.2. Sodio ossalato, soluzione madre 62,5 mM

Seccare in stufa a 120°C, per almeno 2 ore, circa 10 g di sodio ossalato ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e successivamente lasciare raffreddare in essiccatore.

Pesare 8,375 g di sodio ossalato fresco e trasferirli in un matraccio tarato da 1000 mL; solubilizzare e diluire a volume con acqua. Omogeneizzare. Questa soluzione è stabile per circa 6 mesi se conservata in bottiglia scura ben tappata.

6.3. Sodio ossalato, soluzione titolante 6,25 mM

In un matraccio tarato da 500 mL introdurre, mediante pipetta tarata, 50,0 mL di soluzione madre di sodio ossalato (6.2.). Diluire a volume con acqua ed omogeneizzare.

6.4. Potassio permanganato, soluzione madre circa 25 mM

Solubilizzare 4,00 g di potassio permanganato (KMnO_4) in 1000 mL di acqua, riscaldare a circa 90-95°C per 2 ore, indi lasciare raffreddare a temperatura ambiente e trasferire in una bottiglia scura. Lasciare a riposo questa soluzione per 2 giorni, filtrare su filtro in fibra di vetro e conservare in bottiglia scura.

6.5. Potassio permanganato, soluzione titolante 2,5 mM

1 mL di questa soluzione corrisponde a 0,1 mg di ossigeno.

In un matraccio tarato da 500 mL introdurre, mediante pipetta tarata, 50,0 mL di soluzione madre di potassio permanganato (6.4.). Diluire a volume con acqua ed omogeneizzare. Il titolo esatto di questa soluzione deve essere determinato per confronto con la soluzione

di sodio ossalato (6.3.) operando come riportato in 7.2.4. Questa soluzione è relativamente stabile per diversi mesi se conservata in bottiglia scura e al riparo dalla luce.

7. Procedura di misura

7.1. Prova in bianco

Eeguire una prova in bianco dei reagenti seguendo le stesse modalità riportate in 7.2., ma sostituendo il campione con un uguale volume di acqua.

Qualora il consumo di potassio permanganato superi i 0,2 mL accertarsi sulla procedura seguita e/o utilizzare acqua a più basso contenuto di sostanze riducenti.

7.2. Determinazione

7.2.1. Introdurre, in una beuta da 300 mL, un'aliquota di campione esattamente misurata mediante pipetta (V_0) ed eventualmente diluire con acqua sino ad un volume globale di 100 mL. Aggiungere mediante pipetta 5 mL di acido solforico diluito (6.1.) e mediante buretta 10,0 mL di potassio permanganato (6.5.).

7.2.2. Porre su piastra riscaldante e portare all'ebollizione mantenendola per 10 minuti esatti.

Se durante questa operazione si ha decolorazione, aggiungere altro potassio permanganato (6.5.) misurandolo sempre con buretta, ed annotare il volume globale di potassio permanganato (6.5.) aggiunto per mantenere la soluzione sempre colorata in rosso.

7.2.3. Dopo 10 minuti di ebollizione aggiungere una quantità di sodio ossalato (6.3.), esattamente misurata con buretta, equivalente alla quantità di potassio permanganato (6.5.) globalmente aggiunta.

7.2.4. Titolare l'eccesso di sodio ossalato, ad una temperatura superiore a 70°C, utilizzando la soluzione di potassio permanganato (6.5.) sino ad ottenere una colorazione rosa persistente. Annotare il consumo di potassio permanganato soluzione 2,5 mM (V_1).

8. Calcolo ed espressione dei risultati

L'ossidabilità al permanganato del campione in esame, espressa come mg di ossigeno equivalente consumati per litro di campione, è data da:

$$O_2 \text{ consumato (mg/L)} = \frac{V_1 \cdot F \cdot 100}{V_0}$$

dove:

V_0 è il volume in mL di campione sottoposto all'analisi (7.2.1.);

V_1 è il volume in mL di potassio permanganato, soluzione 2,5 mM (6.5.), usati per la titolazione (7.2.4.);

F è il fattore di correzione della soluzione di potassio permanganato 2,5 mM (6.5.);

100 è il fattore di trasformazione per riportare il dato in mg/L (1 mL di KMnO_4 2,5 mM = 0,1 mg di ossigeno).

9. Precisione ed accuratezza del metodo

9.1. Ripetibilità

Nel campo da 0.5 a 5 mg/L si sono riscontrate delle deviazioni standard pari a ± 0.1 mg/L.

9.2. Riproducibilità

Nel campo da 0.5 a 5 mg/L si sono riscontrate delle deviazioni standard percentuali pari a $\pm 10\%$.

BIBLIOGRAFIA

ISO 8467. *Water quality - Determination of permanganate index*, 1993.

UNICHIM METODO 943, 1994.

DETERMINAZIONE DEI SOLIDI INDISCIOLTI. METODO GRAVIMETRICO

0. Generalità e definizioni

Il materiale in sospensione eventualmente presente nell'acqua è costituito da sabbia, argilla, ossidi di ferro, plancton, ecc. Tale parametro è correlabile alla torbidità; non è possibile però definire una relazione univoca tra le due grandezze perché la torbidità è funzione, oltre che del contenuto, anche delle dimensioni del materiale in sospensione.

Un'elevata presenza di solidi sospesi, oltre a peggiorare le caratteristiche organolettiche, può interferire negativamente in alcuni trattamenti di potabilizzazione.

Analogamente alla torbidità, la misura dei solidi in sospensione prima e dopo il trattamento di potabilizzazione fornisce una valutazione dell'efficienza dello stesso.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per le acque sorgive, di falda, di fiume, di lago e le acque da destinare al consumo umano dopo adeguati trattamenti

2. Principio del metodo

I solidi indisciolti contenuti nell'acqua in esame vengono raccolti per filtrazione su un filtro e determinati gravimetricamente dopo essiccamento a 105°C sino a peso costante.

Tale misura è influenzata dal tipo di filtro utilizzato. Convenzionalmente si stabilisce di adottare come mezzo filtrante membrane polimeriche o filtri in fibra di vetro con porosità nominale di 0,45 µm.

3. Interferenze e cause di errore

Il metodo non presenta interferenze.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni in bottiglie di vetro perfettamente pulite e conservate al riparo dalla polvere.

L'analisi va eseguita al più presto, entro le 24 ore: durante tale periodo si possono conservare i campioni a temperatura di circa 4°C. Per periodi di conservazione più lunghi possono verificarsi fenomeni di precipitazione e di adesione alle pareti del recipiente, che falserebbero i risultati analitici.

Considerata la ridotta quantità di solidi indisciolti normalmente presenti nell'acqua destinata al consumo umano, il volume di acqua necessario all'analisi è almeno 1 litro.

5. Apparecchiatura

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

5.1. Apparecchio per filtrazione sottovuoto adeguato al tipo di filtro prescelto.

5.2. Membrane filtranti o filtri in fibra di vetro di diametro di 47 mm, con porosità nominale di 0,45 µm.

5.3. Centrifuga da laboratorio.

5.4. Bilancia analitica con sensibilità di 0,01 mg.

6. Reagenti

Nessun reagente è richiesto per questa determinazione.

7. Procedura di misura

Il volume, per campioni a bassa torbidità (< 10 NTU), deve essere almeno di un litro.

7.1. Campioni di acqua facilmente filtrabili.

7.1.1. Porre un filtro a membrana (5.2.) per 1 ora in stufa a 105°C; lasciarlo raffreddare in essiccatore per 30 min e pesarlo.

Ripetere l'operazione di essiccamento, raffreddamento e pesata fino ad ottenere un peso costante (differenza tra due pesate successive < 0,05 mg).

7.1.2. Collocare il filtro a peso noto nell'apparecchio di filtrazione ed effettuare la filtrazione aspirando tutto il campione prelevato.

Lavare accuratamente il contenitore, con cui si è prelevato il campione, con la stessa acqua filtrata in modo da trasferire nel filtro tutto il solido che si trovava in sospensione nel campione. Il volume di campione trattato può essere valutato dalla differenza tra i pesi del contenitore prima e dopo il prelievo.

7.1.3. Ultimata la filtrazione, trasferire il filtro con il suo contenuto in una stufa alla temperatura di 105°C. Dopo 1 ora lasciar raffreddare il filtro in essiccatore per 30 minuti e pesare.

Ripetere l'operazione tante volte quanto occorre per avere una variazione di peso compresa entro $\pm 0,05$ mg.

7.2. Procedimento da impiegare per campioni di acqua con un elevato contenuto di solidi indisciolti (ad esempio acque gregge).

7.2.1. Sottoporre a centrifugazione un'opportuna aliquota dell'acqua in esame, avendo cura di omogeneizzare accuratamente il campione. Tale operazione può essere fatta in più riprese.

7.2.2. Versare il liquido chiarificato sul filtro, filtrarlo, quindi trasferire quantitativamente sul filtro il solido addensato sul fondo dei tubi da centrifuga, lavando con una parte del filtrato.

Dopo filtrazione, effettuare la determinazione gravimetrica secondo la procedura indicata al punto 7.1.3.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

Il contenuto di solidi indisciolti è dato da:

$$\text{Solidi indisciolti (mg/L)} = \frac{(W_1 - W_0) \cdot 1000}{V}$$

dove:

W_1 é il peso in milligrammi del filtro e del residuo dopo essiccamento;

W_0 é il peso in milligrammi del filtro;

V é il volume in mL del campione sottoposto a filtrazione.

9. Precisione ed accuratezza del metodo

9.1. Ripetibilità

Allo stato attuale non sono disponibili dati riguardanti la ripetibilità della misura.

9.2. Riproducibilità

Prove interlaboratorio hanno fornito le seguenti deviazioni standard:

<i>Conc. (mg/L)</i>	<i>Deviaz. Standard (mg/L)</i>
15	5,2
242	24

BIBLIOGRAFIA

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, AWWA, WPCF 18th Ed. Washington D.C., 1992.

UNICHIM METODO 951, 1994.

DETERMINAZIONE DEL CLORO LIBERO E DEL CLORO TOTALE. METODO COLORIMETRICO ALLA N,N-DIETIL-p-FENILENDIAMMINA

0. Generalità e definizioni

Il cloro, è reperibile in commercio in diverse forme gassose e in soluzione come ipoclorito; a tutt'oggi costituisce l'agente chimico più usato per il trattamento di ossidazione e di disinfezione delle acque destinate al consumo umano. Ciò, grazie soprattutto alla sua elevata azione battericida, che continua ad esplicarsi nel tempo anche durante il trasporto e la distribuzione dell'acqua.

Per la sua forte capacità ossidante e clorurante può dar luogo, in presenza di particolari sostanze organiche, alla formazione di microinquinanti alogenati.

L'ammoniaca ed alcune sostanze particolari, come quelle organiche azotate, possono dar luogo alla formazione di cloroammine. A tale scopo in *appendice "A"* viene descritta una procedura per la differenziazione del cloro combinato in mono, di e tricloroammine.

Con particolari accorgimenti analitici è possibile differenziare le diverse forme di disinfettante eventualmente e contemporaneamente utilizzate nella filiera di potabilizzazione:

- *cloro libero*: cloro presente nelle forme di acido ipocloroso (HClO), ione ipoclorito (ClO^-) e cloro elementare (Cl_2) disciolto in acqua;
- *cloro combinato*;
- *cloro totale*: somma del cloro presente, sia esso sotto forma di "cloro libero" che di "cloro combinato" o miscela dei due;
- *cloroammine*: quelle inorganiche sono derivate dalla sostituzione di uno o più atomi di idrogeno dell'ammoniaca ad opera di atomi di cloro. Le cloroammine organiche derivano da composti contenenti azoto organico.

1. Campo di applicazione

Viene descritto un metodo per la determinazione del cloro libero e del cloro totale nelle acque. Viene previsto anche un procedimento semplice, applicabile anche in campo, basato su una misura dell'intensità di colore sviluppato dalla reazione tra cloro e N,N-dietil-p-fenilendiammina (DPD) e misurabile per mezzo di uno spettrofotometro oppure per confronto visivo con il colore di una serie di dischi di riferimento in vetro.

Il metodo è applicabile alle acque provenienti da potabilizzazione per concentrazioni comprese tra 0,03 e 5 mg/L di cloro totale, espresso come Cl_2 . Per concentrazioni superiori è necessaria una preventiva diluizione.

Il metodo consente anche la determinazione del biossido di cloro (ClO_2) e dell'ozono (O_3) usati come agenti ad azione ossidante - disinfettante in alternativa al Cl_2 e all'ipoclorito.

2. Principio del metodo

2.1. Determinazione del cloro libero

Viene eseguita mediante la reazione diretta tra cloro e DPD a pH compreso tra 6,2 e 6,5

con conseguente sviluppo di un colore rosso. Segue un dosaggio spettrometrico dell'intensità del colore e il confronto con una curva di taratura a tale riguardo predisposta.

2.2. Determinazione del cloro totale

Si basa sulla reazione colorimetrica tra la DPD e il campione in presenza di un eccesso di potassio ioduro; la misura finale viene effettuata come precedentemente descritto in 2.1.

3. Interferenze e cause di errore

L'ossidazione dell'*N,N*-dietil-*p*-fenilendiammina (DPD) ad opera dei composti del cloro non è specifica; anche altre specie ossidanti, quali bromo, iodio, bromoammine, iodioammine, ozono, acqua ossigenata e manganese biossido, possono reagire nello stesso modo.

Tuttavia ciò non costituisce un problema, poiché, nelle generalità dei casi, queste sostanze interferenti sono presenti nelle acque potabili in concentrazioni trascurabili. In Tabella 1 sono riportate le definizioni e i sinonimi dei termini riguardanti le varie forme del cloro presenti in soluzione.

Tabella 1. - Prospetto dei termini e dei sinonimi riguardanti le specie di cloro presenti in soluzione.

Termine	Sinonimo	Specie	Formula
Cloro residuo libero		Cloro	Cl ₂
		Acido ipocloroso Ipoclorito	HClO ClO ⁻
Cloro residuo combinato	Cloroammine	inorganiche	NH ₂ Cl NHCl ₂ NCl ₃
		organiche	RNHCl R ₂ NCl RNCl ₂
Cloro residuo totale		Cloro Acido ipocloroso Ipoclorito Cloroammine	

4. Campionamento e conservazione dei campioni

A causa della spiccata reattività del cloro, le misure dovrebbero essere condotte in campo mediante l'applicazione del metodo rapido descritto successivamente.

Per effettuare le misure in laboratorio è necessario campionare l'acqua in modo da

riempire completamente le bottiglie di vetro evitando di lasciare aria tra liquido e tappo. Evitare altresì l'esposizione del campione al calore, alla luce solare ed una forte agitazione.

Il volume minimo consigliato di campione per l'esecuzione delle due determinazioni è 500 mL.

5. Apparecchiatura

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

La vetreria da adibire a questa analisi deve essere immersa per 1 ora in una soluzione di sodio ipoclorito (6.7.) e successivamente risciacquata abbondantemente con acqua. Inoltre è consigliabile adibire un lotto di vetreria alla determinazione del cloro libero ed un altro alla determinazione del cloro totale in modo da evitare contaminazioni quando si effettua la misura del cloro libero.

Attrezzatura di uso comune in laboratorio e:

5.1. Spettrometro in grado di operare a 510 nm, corredato di celle con cammino ottico di 1 cm. L'uso di celle con cammino ottico superiore (sino a 10 cm) permette di aumentare la sensibilità del metodo.

In alternativa si può utilizzare un comparatore, per effettuare un confronto visivo tra il colore del campione e quello di speciali dischi colorati in vetro, che coprono l'intervallo di concentrazione compreso tra 0,03 e 5 mg/L di cloro.

6. Reagenti

Nel corso dell'analisi, se non è altrimenti indicato, utilizzare solo reagenti di riconosciuta qualità analitica e acqua distillata o di purezza equivalente.

L'idoneità dell'acqua per questa determinazione si può accertare mediante l'utilizzo dei seguenti saggi:

- a) A 100 mL di acqua aggiungere 1,0 g di potassio ioduro in cristalli (6.1.), omogeneizzare e dopo 1 minuto aggiungere 5,0 mL della soluzione tampone (6.2.) e 5,0 mL del reagente (6.3.). La soluzione deve rimanere incolore.
- b) A 100 mL di acqua aggiungere 0,1 mL di sodio ipoclorito (6.7.), omogeneizzare e dopo 2 minuti aggiungere 5,0 mL della soluzione tampone (6.2.) e 5,0 mL del reagente (6.3.). La soluzione deve assumere una colorazione rosa.

Nota: I reagenti 6.1. e 6.3. possono essere convenientemente sostituiti da pastiglie preconfezionate reperibili in commercio. Le pastiglie sono indicate con numerazioni successive e hanno la seguente composizione:

- DPD 1 : contiene i reagenti 6.2. e 6.3.
- DPD 2 : contiene 0,5 mg di potassio ioduro 6.1.
- DPD 3 : contiene 0,1 mg di potassio ioduro 6.1.

6.1. Potassio ioduro (KI) in cristalli, esente da iodati

6.2. Soluzione tampone a pH 6.5

Introdurre in un matraccio da 1000 mL, contenente circa 800 mL di acqua, 24,0 g di

fosfato bisodico anidro (Na_2HPO_4) (oppure 60,5 g di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 46,0 g di fosfato monopotassico anidro (KH_2PO_4) e 0,80 g di acido etilendiamminotetracetico sale bisodico biidrato (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Solubilizzare, diluire a volume con acqua ed omogeneizzare. Conservare in bottiglia ben tappata.

6.3. N,N-dietil-p-fenilendiammina solfato (DPD) soluzione reagente circa 0,004 M

Aggiungere a 250 mL di acqua 2,0 mL di acido solforico (H_2SO_4 , $d = 1,84 \text{ g/mL}$) e 0,20 g di EDTA; omogeneizzare e aggiungere 1,10 g di DPD anidro. Dopo dissoluzione diluire con acqua a 1000 mL in un matraccio tarato, omogeneizzare e conservare in bottiglia scura ben tappata e in luogo fresco. Rinnovare la soluzione dopo 1 mese.

6.4. Sodio idrato, soluzione circa 2M

Pesare 80,0 g di sodio idrato gocce (NaOH) in un matraccio tarato da 1000 mL, aggiungere circa 900 mL di acqua e solubilizzare. Quando la soluzione si è raffreddata a temperatura ambiente diluire a volume con acqua ed omogeneizzare.

6.5. Acido solforico, soluzione circa 1M

Aggiungere cautamente e sotto continua agitazione 55 mL di acido solforico (H_2SO_4 , $d = 1,84 \text{ g/mL}$) a 800 mL di acqua contenuti in un matraccio tarato da 1000 mL. Quando la soluzione si è raffreddata a temperatura ambiente diluire a volume con acqua ed omogeneizzare.

6.6. Sodio arsenito, soluzione circa 2g/L

Pesare 2,0 g di sodio arsenito (NaAsO_2) e trasferirli in un matraccio tarato da 1000 mL, solubilizzare e diluire a volume con acqua. Questa soluzione può essere sostituita da una soluzione di tioacetammide (CH_3CSNH_2) a 2,5 g/L.

6.7. Sodio ipoclorito, soluzione 0,1 g/L di cloro attivo

Diluire opportunamente una soluzione commerciale di sodio ipoclorito a titolo noto in cloro attivo.

6.8. Potassio iodato, soluzione di riferimento concentrata 1,006 g/L KIO_3

Pesare 1,006 g di potassio iodato (KIO_3), preventivamente essiccato sotto vuoto ad 80°C max, trasferirli in un matraccio tarato da 1000 mL, solubilizzare, diluire a volume con acqua ed omogeneizzare.

6.9. Potassio iodato, soluzione di riferimento diluita 10,06 mg/L KIO_3

Trasferire mediante buretta 10,0 mL di soluzione di riferimento concentrata (6.8.) in un matraccio tarato da 1000 mL, aggiungere 1,0 g di potassio ioduro (6.1.), diluire a volume con acqua ed omogeneizzare.

Questa soluzione deve essere preparata giornalmente.

1 mL di questa soluzione contiene 10,06 μg di KIO_3 che equivalgono a 0,141 μmoli di cloro e quindi a 10 μg di Cl_2 .

7. Procedura di misura

7.1. Curva di taratura

7.1.1. Introdurre, in matracci tarati da 100 mL, volumi di soluzione di riferimento diluita (6.9.) da 0 - 1,0 - 5,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 - 30,0 - 40,0 e 50,0 mL, aggiungere acqua fino a circa 80 mL, indi versare 1,0 mL di acido solforico (6.5.). Dopo 1 minuto introdurre 1,0 mL di sodio idrato (6.4.) e diluire a volume con acqua.

Queste soluzioni conteranno rispettivamente 0 - 10 - 50 - 100 - 150 - 200 - 300 - 400 e 500 μg di cloro (Cl_2).

7.1.2. Introdurre, in altrettante beute da 250 mL, 5,0 mL di soluzione tampone (6.2.) e 5,0 mL del reagente DPD (6.3.). Mescolare e dopo 45 secondi trasferire il contenuto nei matracci tarati preparati in 7.1.1.

Questa operazione deve essere effettuata entro 1 minuto dalla miscelazione della soluzione tampone con il reagente DPD.

7.1.3. Agitare il contenuto delle beute, trasferire nella cella dello spettrometro e misurare entro 2 minuti l'assorbanza delle soluzioni a 510 nm azzerando contro acqua.

7.1.4. Costruire una curva di taratura su carta millimetrata, ponendo in ordinata le assorbanze nette, ottenute sottraendo dall'assorbanza letta quella corrispondente al bianco (zero), ed in ascissa le corrispondenti quantità di cloro espresse in μg e presenti nei matracci 7.1.1.

Controllare giornalmente almeno un punto della curva di taratura che deve essere ripetuta ogni volta che si riprepara il reagente DPD (6.3.).

Nota: Se si utilizza un comparatore di colore a dischi, verificare che la concentrazione relativa al colore sviluppato dal campione di riferimento corrisponda al valore del disco avente lo stesso colore.

7.2. Determinazione con metodo assoluto

7.2.1. *Cloro libero.* Introdurre 5 mL della soluzione tampone (6.2.) e 5 mL del reagente DPD (6.3.) in una beuta da 250 mL e , entro 1 minuto, 100 mL del campione. Agitare e misurare, entro 2 minuti, l'assorbanza nelle stesse condizioni usate per la curva di taratura.

Il pH della soluzione di misura deve essere compreso tra 6,2 e 6,5; in caso contrario incrementare il volume aggiunto della soluzione tampone.

7.2.2. *Cloro totale.* Introdurre 5 mL della soluzione tampone (6.2.) e 5 mL del reagente DPD (6.3.) in una beuta da 250 mL e , entro 1 minuto, 100 mL del campione. Aggiungere 1 g di ioduro di potassio (6.1.), agitare e dopo 2 minuti misurare l'assorbanza nelle stesse condizioni usate per la curva di taratura.

7.3. Determinazione con metodo rapido

7.3.1. *Cloro libero.* Lavare le provette di vetro con l'acqua da analizzare e riempirne una fino al segno di 10 mL. Collocare quest'ultima nello scomparto di sinistra del

comparatore (prova in bianco).

Aggiungere nella seconda provetta una pastiglia DPD n°1 e alcune gocce dell'acqua da esaminare.

Sciogliere la pastiglia, frammentandola con una bacchetta di vetro pulita, e successivamente riempire il contenitore con l'acqua da analizzare fino al segno di 10 mL.

Inserire la provetta nel comparto destro del comparatore.

Orientare il comparatore nella direzione di una sorgente luminosa naturale o artificiale e procedere alla comparazione colorimetrica.

Nel caso di comparatori a dischi ruotare il disco colorimetrico fino a far coincidere completamente, o comunque nel modo migliore, i due cerchi colorati.

Leggere nella finestrella in basso a destra il valore numerico presente. Tale valore corrisponde al contenuto di cloro libero espresso in mg/L e viene definito "colorazione A".

7.3.2. Cloro totale. Procedere come al punto 7.3.1. introducendo le seguenti variazioni: aggiungere alla stessa acqua, nella quale è stata disciolta la pastiglia DPD n° 1, una pastiglia DPD n° 3 e portare a 10 mL con l'acqua in esame.

Dopo due minuti effettuare la comparazione colorimetrica.

La colorazione ottenuta, definita "colorazione C", rappresenta il valore del cloro totale.

La differenza aritmetica fra quest'ultimo valore e quello del cloro libero dà il valore del cloro combinato.

Nota: Dopo ogni analisi lavare accuratamente le provette. Tracce di ioduro di potassio possono successivamente dare falsi risultati nella lettura del cloro libero.

8. Calcolo ed espressione dei risultati

8.1. Procedimento con metodo assoluto

Il contenuto di cloro libero e di cloro totale, espressi in mg/L di Cl₂ viene calcolato mediante le seguenti formule:

$$\text{Cloro libero (mg / L Cl}_2\text{)} = \frac{C_1}{V}$$

$$\text{Cloro totale (mg / L Cl}_2\text{)} = \frac{C_2}{V}$$

dove:

C_1 = microgrammi di cloro ricavati dalla curva di taratura sulla base dell'assorbanza letta per l'analisi del campione 7.2.1.;

C_2 = microgrammi di cloro ricavati dalla curva di taratura sulla base dell'assorbanza letta per l'analisi del campione 7.2.2.;

V = volume, espresso in mL, di campione prelevato per l'analisi. Applicando questo metodo il volume è 100 mL.

8.2. Procedimento con metodo rapido

Ricavare la concentrazione di cloro libero e del cloro totale dai valori di colorazione (densità ottica) secondo lo schema:

colorazione A = definisce il contenuto di cloro libero, espresso in mg/L
colorazione C = definisce il contenuto di cloro totale, espresso in mg/L
= (cloro libero + monocloroammina + dicloroammina + $\frac{1}{2}$ tricloroammina).

9. Precisione ed accuratezza del metodo

Per concentrazione di 0,1 e 0,5 mg/L di cloro libero la deviazione standard è rispettivamente del 4% e del 2%.

Per concentrazioni di cloro totale di 1 mg/L la deviazione standard è dell'1% circa.

BIBLIOGRAFIA

ISO 7393/2. *Water quality. Determination of free chlorine and total chlorine. Part. 2: Colorimetric method using N, N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes*, 1985.
UNICHIM METODO 949, 1994.