

3320. Zinco

Lo zinco ha una concentrazione media di 70 mg/kg nella crosta terrestre. Viene utilizzato principalmente nella produzione di varie leghe, tra cui bronzo e ottone, e nei processi galvanici; altri utilizzi riguardano la produzione di fungicidi, gomme, vernici, ceramiche e vetri.

Lo zinco può esistere in due stati di valenza: (0) e (II). Nelle acque naturali è presente, oltre che come ione idrato, in specie inorganiche quali ZnCO_3 , ZnOH^+ , ZnHCO_3^+ , ZnCl^+ , in complessi organici stabili (Zn-cisteinato), adsorbito od occluso in collodi inorganici (Zn^{2+} -argille) o organici (Zn^{2+} -acidi umici). Al di sopra di pH 6 lo zinco può essere adsorbito da idrossidi di ferro e manganese, da argille, materiali umici e biogenici e successivamente depositato nei sedimenti per coprecipitazione. Ad elevate alcalinità può invece verificarsi la coprecipitazione ad opera di CaCO_3 .

In condizioni riducenti e in presenza di solfuro si forma solfuro di zinco, altamente insolubile. Per acque dolci incontaminate viene indicata una concentrazione di riferimento di 0,6 $\mu\text{g/L}$, mentre per le acque di mare il valore è leggermente più basso, 0,3 $\mu\text{g/L}$.

Criteri di qualità proposti da vari enti internazionali (ente di protezione ambientale canadese, US EPA, WRC-UK) forniscono per lo zinco solubile un intervallo di valori (30-110 $\mu\text{g/L}$) per la protezione della vita acquatica mentre ammettono valori ben più alti (3000 $\mu\text{g/L}$) per le acque destinate al consumo umano.

Il D.Lgs. 152/99 in materia di tutela delle acque dall'inquinamento prevede criteri di qualità diversificati in funzione degli usi (3000 $\mu\text{g/L}$ per le acque sotterranee, 500 $\mu\text{g/L}$ per le acque superficiali destinate alla potabilizzazione e 300 $\mu\text{g/L}$ per le acque idonee alla vita dei pesci).

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma (F-AAS)

1. Principio del metodo

Lo zinco viene determinato per aspirazione diretta del campione nella fiamma (aria-acetilene) di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 213,9 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione dello zinco in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,05 a 2,0 mg/L. Per concentrazioni superiori a 2 mg/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione oppure facendo ricorso ad una lunghezza d'onda meno sensibile, prendendo come riferimento quelle generalmente consigliate dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di zinco pari a 0,05 mg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,005 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di matrice di tipo fisico e/o chimico (variazioni di densità, viscosità, tensione superficiale) eventualmente presenti.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene, o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto lo zinco disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa dello zinco totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di bruciatore standard per aria-acetilene e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di zinco (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 *Soluzione diluita di zinco (10,0 mg/L)*

Trasferire 1,0 mL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO_3 (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tab. 1 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Lunghezza d'onda (nm)	213,9
Fenditura (nm)	0,7
Correzione del fondo	attivata
Fiamma	aria-acetilene
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica

7.2 Analisi

7.2.1 Determinazione diretta

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto al Paragrafo 7.1, costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), scelte in modo tale da coprire l'intero campo di indagine analitico e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 5%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi ricorrendo ad un'altra riga analitica meno sensibile.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 Metodo delle aggiunte note

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di zinco presente nelle aliquote deve comunque essere inferiore al valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. Calcoli

8.1 Determinazione diretta

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione dello zin-

co nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 Metodo delle aggiunte

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da sette laboratori su campioni di acqua di scarico ai quali sono state aggiunte quantità di zinco in modo da avere una concentrazione di 0,5 mg/L hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, compresi tra 0,9% e 3,1% ed un'accuratezza compresa tra l'1% ed il 3%.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Per acque di scarico, dopo aggiunta di quantità note di zinco tali da realizzare una concentrazione finale di 0,5 mg/L, lo Standard Methods riporta una riproducibilità dell'8,2% ed un'accuratezza dello 0,4%.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-12/3-24.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

UNICHIM (1995): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica - Spettrometri di assorbimento atomico a fiamma (FAAS)", Manuale 177/1, Milano.