



APAT

Agenzia per la protezione
dell'ambiente e per i servizi tecnici



IRSA-CNR

Istituto di Ricerca sulle Acque
Consiglio Nazionale delle Ricerche

Metodi analitici per le acque

Volume Secondo

Sezione 4000 - Inorganici non metallici

Sezione 5000 - Organici

Informazioni legali

L'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici (**APAT**) o le persone che agiscono per suo conto non sono responsabili dell'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici
Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma
www.apat.it

CNR-IRSA - Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Ricerca sulle Acque
Via Reno, 1 - 00198 Roma
www.irsa.rm.cnr.it

© APAT, Rapporti 29/2003

ISBN 88-448-0083-7

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

APAT

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Foto: Paolo Orlandi

Coordinamento tipografico

APAT

Impaginazione e stampa

I.G.E.R. srl - Viale C.T. Odascalchi, 67/A - 00147 Roma

Stampato su carta TCF

Finito di stampare febbraio 2004

Il manuale "Metodi Analitici per le Acque" è pubblicato nella serie editoriale "Manuali e Linee Guida" dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT).

L'opera si articola in tre volumi, suddivisi in sezioni (da 1000 a 9040). Fatta eccezione per la parte generale (sezioni 1000-1040), ogni sezione contiene uno o più metodi, costituiti da capitoli, paragrafi e sottoparagrafi.

I metodi analitici riportati nel manuale sono stati elaborati da una Commissione istituita nel 1996 dall'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR), per l'aggiornamento e l'ampliamento dei metodi riportati nel Quaderno 100 "Metodi analitici per le acque", pubblicato dall'IRSA-CNR ed edito dal Poligrafico dello Stato nel 1994.

Un Gruppo di Lavoro, coordinato dall'APAT, e formato dal Servizio di Metrologia Ambientale dell'APAT, dall'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR), dalle Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) e dalle Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente (APPA), con il contributo del Centro Tematico Nazionale "Acque interne e marino costiere" (CTN/AIM), ha provveduto ad una revisione critica e ad una integrazione dei metodi analitici prodotti dalla Commissione istituita dall'IRSA-CNR.

I metodi analitici riportati nel presente manuale possono essere riprodotti ed utilizzati purché ne sia citata la fonte.

L'edizione finale è a cura di:

Maria Belli, Damiano Centioli, Paolo de Zorzi, Umberto Sansone
(Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici - APAT)

Silvio Capri, Romano Pagnotta, Maurizio Pettine

(Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Ricerca sulle Acque - CNR-IRSA)

Indice

VOLUME 1

PRESENTAZIONE

PREMESSA

1000 - PARTE GENERALE

1010 - Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	5
1020 - Lineamenti di tecniche analitiche	25
1030 - Metodi di campionamento	75
1040 - Qualità del dato analitico	87

2000 PARAMETRI FISICI, CHIMICI E CHIMICO-FISICI

2010 - Acidità e alcalinità (Acidità: titrimetrico; Alcalinità: potenziometrico e titrimetrico)	115
2020 - Colore (qualitativo; spettrofotometrico, metodo al platino-cobalto)	123
2030 - Conducibilità	131
2040 - Durezza (per calcolo; complessometrico con EDTA)	137
2050 - Odore	141
2060 - pH	145
2070 - Salinità	153
2080 - Sapore	157
2090 - Solidi (totali disciolti; totali sospesi; sedimentabili; fissi e volatili a 600°C)	161
2100 - Temperatura	171
2110 - Torbidità	177
2120 - Trasparenza	183

3000 - METALLI E SPECIE METALLICHE

3010 - Trattamento preliminare dei campioni per l'analisi dei metalli mediante mineralizzazione acida	189
3020 - Determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES)	197
3030 - Determinazione di cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio) mediante cromatografia ionica	215
3040 - Metodi di preconcentrazione per la determinazione di metalli in tracce	225
3050 - Alluminio (F-AAS; ETA-AAS; spettrofotometrico con eriocromocianina R)	237
3060 - Antimonio (ETA-AAS; HG-AAS)	251
3070 - Argento (ETA-AAS; APDC+ETA-AAS)	263
3080 - Arsenico (HG-AAS; spettrofotometrico con dietilditiocarbammato di argento)	271
3090 - Bario (F-AAS; ETA-AAS)	283
3100 - Berillio (ETA-AAS)	291
3110 - Boro (spettrofotometrico con curcumina; spettrofotometrico con carminio)	297
3120 - Cadmio (F-AAS; ETA-AAS)	303
3130 - Calcio (F-AAS)	311
3140 - Cobalto (ETA-AAS)	315

INDICE

3150 - Cromo (Cromo totale: F-AAS; ETA-AAS; Cromo VI: APDC+ETA-AAS; Cromo III: ETA-AAS dopo eliminazione di Cromo VI; Cromo totale: coprecipitazione con Fe(OH) ₃ +ETA-AAS; Cromo VI: spettrofotometrico con difenilcarbazide)	321
3160 - Ferro (F-AAS; ETA-AAS)	345
3170 - Litio (F-AAS)	355
3180 - Magnesio (F-AAS)	359
3190 - Manganese (F-AAS; ETA-AAS)	363
3200 - Mercurio (ossidazione con KMnO ₄ +CV-AAS; ossidazione con HNO ₃ mediante microonde +CV-AAS; ossidazione con HNO ₃ mediante microonde +CV-AAS e amalgama su oro)	373
3210 - Molibdeno (ETA-AAS)	391
3220 - Nichel (F-AAS; ETA-AAS)	397
3230 - Piombo (F-AAS; ETA-AAS; spettrofotometrico con ditizone)	405
3240 - Potassio (F-AAS)	419
3250 - Rame (F-AAS; ETA-AAS; spettrofotometrico con ossalilididrazide)	423
3260 - Selenio (HG-AAS; spettrofotometrico con o-fenilendiammina)	435
3270 - Sodio (F-AAS)	445
3280 - Stagno (F-AAS; ETA-AAS; spettrofotometrico con violetto di catechina)	449
3290 - Tallio (ETA-AAS; APDC+ETA-AAS)	461
3300 - Tellurio (ETA-AAS)	471
3310 - Vanadio (ETA-AAS; coprecipitazione con Fe(OH) ₃ +ETA-AAS)	477
3320 - Zinco (F-AAS)	487

VOLUME 2

4000 - COSTITUENTI INORGANICI NON METALLICI

4010 - Anidride carbonica	495
4020 - Anioni (fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato e solfato) in cromatografia ionica	499
4030 - Azoto ammoniacale (spettrofotometrico all'indofenolo; spettrofotometrico con reattivo di Nessler; potenziometrico; spettrofotometrico o titrimetrico, previa distillazione)	509
4040 - Azoto nitrico (spettrofotometrico mediante salicilato di sodio; spettrofotometrico con NEDA)	525
4050 - Azoto nitroso	533
4060 - Azoto totale e fosforo totale	537
4070 - Cianuro	541
4080 - Cloro attivo libero	547
4090 - Cloruro (titolazione argentometrica, mercurimetrica e potenziometrica)	553
4100 - Fluoruro (spettrofotometrico; potenziometrico)	565
4110 - Fosforo (ortofosfato; fosforo totale)	575
4120 - Ossigeno disciolto (titolazione iodometrica; titolazione potenziometrica)	583
4130 - Silice	595
4140 - Solfato (gravimetrico; turbidimetrico)	599
4150 - Solfito (titolazione iodometrica; metodo cromatografico)	605
4160 - Solfuro	613

5000 - COSTITUENTI ORGANICI

5010 - Aldeidi (composti carbonilici) (spettrofotometrico con MBTH; derivatizzazione + SPE+HPLC-UV; derivatizzazione + LLE+GC-ECD)	621
5020 - Ammine alifatiche (GC-AFD)	635
5030 - Azoto organico	641
5040 - Carbonio organico disciolto	645

INDICE

5050 - Diserbanti ureici (LLE o SPE+HPLC-UV)	653
5060 - Prodotti fitosanitari (antiparassitari, pesticidi) (LLE o SPE+GC-NPD o HPLC-UV o GC-MS)	661
5070 - Fenoli (spettrofotometrico con 4-amminoantipirina previa estrazione; spettrofotometrico diretto con 4-amminoantipirina; LLE o SPE+HPLC-UV)	679
5080 - Idrocarburi policiclici aromatici (LLE o SPE+GC-MS; LLE o SPE+HPLC-UV o HPLC-fluorescenza)	697
5090 - Pesticidi clorurati (LLE+GC-ECD)	707
5100 - Pesticidi fosforati (LLE+GC-FPD)	723
5110 - Policlorobifenili e policloroterfenili (LLE+GC-MS o GC-ECD)	743
5120 - Richiesta biochimica di ossigeno (BOD ₅)	767
5130 - Richiesta chimica di ossigeno (COD)	781
5140 - Solventi organici aromatici (spazio di testa statico +GC-FID; spazio di testa dinamico+GC-FID)	789
5150 - Solventi clorurati (spazio di testa statico+GC-ECD; spazio di testa dinamico+GC-ECD)	799
5160 - Sostanze oleose (grassi e oli animali e vegetali; idrocarburi totali) (gravimetrico; IR)	811
5170 - Tensioattivi anionici (MBAS)	827
5180 - Tensioattivi non ionici (BIAS)	833

VOLUME 3

6000 - METODI MICROBIOLOGICI - PARTE GENERALE

6010 - Modalità di campionamento	845
6020 - Lineamenti di tecniche analitiche	849
6030 - Generalità sui terreni di coltura per batteriologia	853
6040 - Attrezzature di base per le analisi microbiologiche delle acque	855

**7000 - METODI PER LA DETERMINAZIONE DI MICROORGANISMI INDICATORI DI
INQUINAMENTO E DI PATOGENI**

7010 - Coliformi totali	865
7020 - Coliformi fecali	875
7030 - <i>Escherichia coli</i>	883
7040 - Streptococchi fecali ed enterococchi	895
7050 - Conteggio delle colonie su agar a 36°C e 22°C	909
7060 - Spore di clostridi solfito riduttori	913
7070 - <i>Aeromonas spp</i>	921
7080 - <i>Salmonella spp</i>	927
7090 - <i>Vibrio spp</i>	935
7100 - Uova di elminti	941
7110 - Batteriofagi	945
7120 - Enterovirus	959
7130 - Oocisti di <i>Cryptosporidium</i> e cisti di <i>Giardia</i>	971

8000 - METODI ECOTOSSICOLOGICI

8010 - Metodi di valutazione della tossicità con pesci	985
8020 - Metodi di valutazione della tossicità con <i>Daphnia</i>	993
8030 - Metodo di valutazione della tossicità acuta con batteri bioluminescenti	1003
8040 - Metodo di valutazione della tossicità acuta con <i>Ceriodaphnia dubia</i>	1013
8050 - Metodo di valutazione della tossicità acuta con <i>Mysidopsis bahia</i>	1027
8060 - Metodo di valutazione della tossicità acuta con <i>Artemia sp.</i>	1043

INDICE

8070 - Metodo di valutazione della tossicità acuta con <i>Cyprinodon variegatus</i>	1051
8080 - Metodo di valutazione della tossicità acuta con trota iridea (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	1065
8090 - Metodo di valutazione della tossicità cronica (7 giorni) con <i>Mysidopsis bahia</i>	1075
8100 - Metodo di valutazione della tossicità cronica (7 giorni) con <i>Ceriodaphnia dubia</i>	1085
8110 - Metodo di valutazione della tossicità cronica (7 giorni) con <i>Cyprinodon variegatus</i>	1091
8120 - Saggio di tossicità prolungato (14-28 giorni) con trota iridea (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) (metodo preliminare)	1099
8130 - Analisi statistica dei risultati di saggi cronici	1109
9000 - INDICATORI BIOLOGICI	
9010 - Indice biotico esteso (I.B.E.)	1115
9020 - Determinazione della clorofilla: metodo spettrofotometrico	1137
9030 - Determinazione dell'adenosintrifosfato (ATP)	1143
9040 - Conta diretta dell'abbondanza microbica (DAPI)	1149

4000 - COSTITUENTI INORGANICI NON METALLICI

In questa parte del Manuale sono descritti i metodi per la determinazione di costituenti inorganici non metallici.

Le procedure indicate sono utilizzabili per indagini sulla qualità dei corpi idrici e per il loro controllo, per il trattamento e la fornitura di acqua potabile e per la verifica di operazioni e processi di trattamento di acque di scarico.

I metodi prevedono l'impiego delle seguenti tecniche:

- spettrofotometria di assorbimento molecolare nella regione del visibile;
- potenziometria;
- volumetria;
- gravimetria;
- turbidimetria;
- cromatografia ionica.

Le tecniche sopra menzionate sono ampiamente descritte nella parte generale (Sezione 1020), dove sono anche descritti i metodi di campionamento e di conservazione del campione (Sezione 1030).

4010. Anidride carbonica (Biossido di carbonio)

Con questo metodo si determina l'anidride carbonica (biossido di carbonio) disciolta nell'acqua come tale (anidride carbonica libera); quest'ultima si distingue dall'anidride carbonica combinata che è ritrovata sotto forma di ione bicarbonato o carbonato.

Come risulta dalla Fig. 1 nell'intervallo di pH tra 4,5 e 8 coesistono lo ione bicarbonato e l'anidride carbonica libera. La CO_2 libera può essere determinata per titolazione diretta alla fenolftaleina con carbonato di sodio.

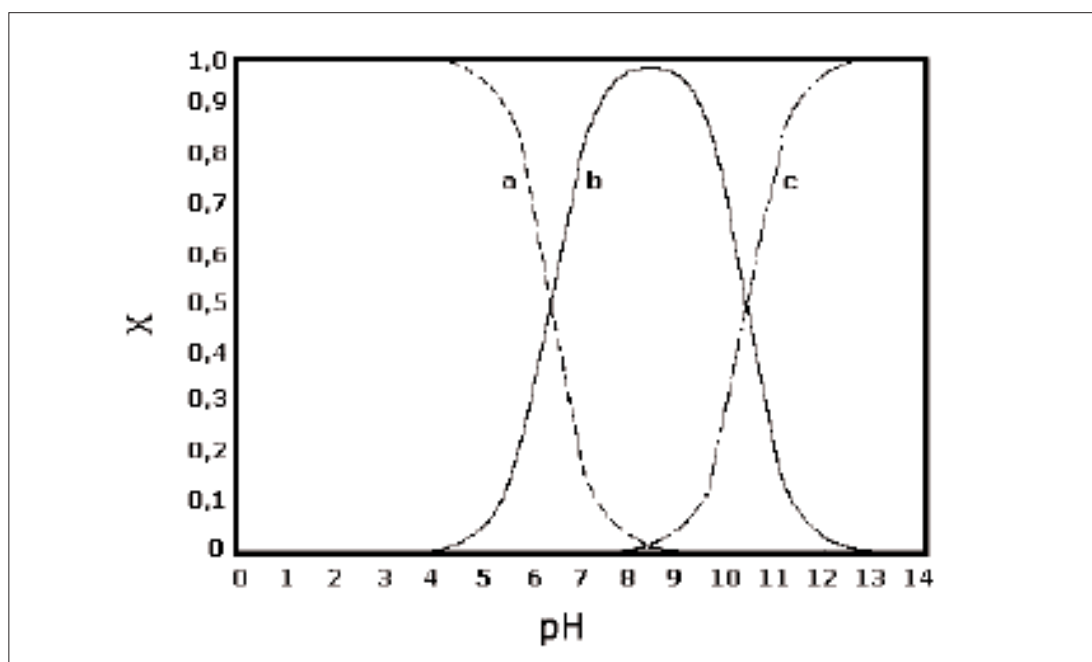


Figura 1: Curva delle frazioni molar (X) del carbonio inorganico totale presenti nelle diverse forme in funzione del pH della soluzione a 25°C. a: acido carbonico; b: bicarbonati; c: carbonati.

Quando sia richiesta infine una particolare accuratezza nella determinazione della CO_2 libera, è necessario ricorrere alla procedura descritta nel metodo "Carbonio Inorganico Totale" (vedi metodo 5040 "Carbonio organico disciolto"), che consente di determinare il contenuto totale di CO_2 libera e combinata.

Il contenuto di CO_2 combinata può essere determinato a parte secondo quanto descritto nel metodo 2010 "Acidità ed alcalinità". La CO_2 libera si ottiene per differenza.

Se l'acqua in esame ha un pH inferiore a 4,5 si è in presenza anche di acidità minerale (vedi metodo 2010 "Acidità ed alcalinità").

1. Principio del metodo

L'anidride carbonica libera reagisce col carbonato di sodio per formare bicarbonato. Il punto di equivalenza viene rilevato per via potenziometrica o dall'apparire della colorazione rosa caratteristica dell'indicatore alla fenolftaleina a pH 8,3.

2. Campo di applicazione

Il metodo può essere impiegato in acque naturali o industriali a partire da concentrazioni di 0,2 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Cationi ed anioni che alterino in misura notevole l'equilibrio tra anidride carbonica e ione bicarbonato inficiano il risultato della determinazione. Ioni metallici come alluminio, cromo, rame e ferro, che precipitano in ambiente basico producono risultati in eccesso. La concentrazione dello ione ferroso non dovrebbe superare 1 mg/L. Errori in eccesso vengono causati anche da basi deboli (ammine e ammoniaca) e da sali di acidi deboli e basi forti (borati, nitriti, fosfati, silicati e solfuri). Tali sostanze dovrebbero essere assenti. Qualora il pH sia inferiore a 4,5, come nel caso di scarichi contenenti acidi minerali, o di effluenti da scambiatori cationici rigenerati con acido, questo metodo è inapplicabile e si deve ricorrere alla neutralizzazione con un eccesso di basi forti, ad esempio $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1 N e retrotitolazione con HCl 0,1 N. Errori in difetto possono venire causati da un alto contenuto in solidi totali disciolti, come nel caso di acque marine, o da una eccessiva aggiunta di indicatore.

4. Campionamento e conservazione del campione

Anche usando un'accurata tecnica di prelievo, ci si deve aspettare qualche perdita di CO_2 disciolta durante la conservazione o la manipolazione del campione, specie se questo gas è presente ad elevata concentrazione; talvolta invece il contenuto in CO_2 di un campione può aumentare durante la conservazione. È quindi consigliabile eseguire la determinazione sul campo, il più presto possibile. Qualora ciò non fosse possibile, raccogliere e conservare il campione in bottiglie da 500 mL riempite in modo da non lasciare spazio d'aria tra il livello del liquido e il tappo, mantenendolo ad una temperatura inferiore a quella che aveva al momento del prelievo. Effettuare la determinazione in laboratorio il più presto possibile.

5. Apparecchiature

5.1 *Normale vetreria di laboratorio*

5.2 *Buretta per titolazione con divisioni da 0,05 mL*

5.3 *pHmetro, corredato di elettrodo di misura e di riferimento.*

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi e le soluzioni preparate con acqua deionizzata ad elevato grado di purezza. L'acqua va conservata in un recipiente protetto dal contatto con l'aria esterna per mezzo di trappole a calce sodata.

6.1 *Soluzione di indicatore alla fenolftaleina*

Sciogliere 0,5 g di sale disodico di fenolftaleina in 100 mL di acqua. Se necessario aggiungere poche gocce di soluzione di NaOH 0,02 N fino a leggera colorazione rosa.

6.2 Soluzione di riferimento di carbonato di sodio 0,0454 N

Sciogliere 2,407 g di Na₂CO₃ anidro, precedentemente essiccato in stufa a 110°C, in un litro d'acqua.

7. Procedimento

Travasare da 100 a 250 mL di campione in un cilindro graduato per mezzo di un sifone che peschi da un lato nella bottiglia di prelievo e dall'altro abbia l'estremità il più vicino possibile al fondo del cilindro. Far traboccare il campione dalla sommità del recipiente e rimuovere rapidamente l'eccesso.

Aggiungere 5 gocce di fenolftaleina (6.1). Se il campione si colora di rosso, l'anidride carbonica libera è assente. Se viceversa rimane incolore, titolare rapidamente con la soluzione di carbonato di sodio (6.2), agitando con una bacchetta, fino all'apparire di un colore rosa persistente per circa 30 secondi, osservando il campione dall'alto.

In presenza di campioni torbidi o colorati, ove si desideri una determinazione più precisa, è opportuno rilevare il punto finale della titolazione per via potenziometrica. A tal fine, utilizzare titolatori automatici in grado di registrare la curva pH/volume di titolante aggiunto. Individuare il punto finale della titolazione in corrispondenza del flesso di questa curva.

In presenza di un elevato contenuto di CO₂ libera, che rende più probabile il verificarsi di perdite di analita nell'aria, è opportuno effettuare una seconda titolazione rapida. Prelevare il campione nella maniera descritta in precedenza ed aggiungere rapidamente, in una sola porzione, un volume di soluzione di carbonato di sodio circa pari a quello impiegato per la prima titolazione. Aggiungere 5 gocce di fenolftaleina e, se il campione rimane incolore, aggiungere altra soluzione di carbonato di sodio fino a viraggio.

8. Calcoli

Il contenuto in CO₂ libera si ricava dalla formula:

$$CO_2(\text{mg/L}) = \frac{a \cdot N \cdot 22 \cdot 1000}{V}$$

dove:

a = volume (mL) di soluzione di Na₂CO₃ impiegato per la titolazione;

N = normalità della soluzione titolante;

V = volume (mL) di campione adoperato per la titolazione;

22 = peso equivalente di CO₂.

9. Qualità del dato

La precisione e accuratezza del metodo sono intorno al 10% della concentrazione di CO₂ libera.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 4-26/4-32.